

---

UNIwersytet Warszawski

Wydział Fizyki

---



Teoria i modelowanie struktur  
półprzewodnikowych z modulowaną  
magnetyzacją

ROZPRAWA DOKTORSKA

ANNA KORBECKA

Promotor:

prof. dr hab. Jacek A. Majewski

Katedra Fizyki Materii Skondensowanej

Warszawa 2015



Mojej Mamie





*Ta rozprawa doktorska nie powstałaby bez wsparcia ze strony wielu ludzi. Ich pomoc, zrozumienie oraz obecność pomogły mi dotrzeć do końca.*

*Przede wszystkim dziękuję mojemu promotorowi prof. dr hab. Jackowi Majewskiemu za poświęcony czas, rozliczne dyskusje, które pomogły wyjaśnić moje wątpliwości, ciągle inspirowanie mnie do pracy badawczej oraz całą udzieloną mi pomoc.*

*Chciałabym również podziękować prof. dr hab. T. Dietlowi oraz prof. nzw. dr hab. M. Sawickiemu z IF PAN za udostępnienie wyników i wspólną pracę.*

*Wszystkim z grupy profesora Majewskiego dziękuję za wszelką pomoc, dyskusje oraz to, że czas spędzony podczas studiów doktoranckich był czasem niezwykłym. Chciałabym w tym miejscu wymienić przede wszystkim Monikę Bajdę, Asię Płaziak, Magdę Popielską oraz Nevilla Gonzalesa Szewackiego. Kolejne podziękowania za okazaną życzliwość oraz wspólny czas kieruję w stronę przyjaciół z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego: Magdy Zezuli, Marzeny Nowak, Mateusza Gorycy, Tomka Jakubczyka, Beaty Brzozowskiej, Łukasza Bajdy, Darka Wardeckiego, Marcina Koby oraz wszystkich, którzy nie zostali tutaj wymienieni.*

*Moim przyjaciółkom niezwiązanym z Wydziałem Fizyki UW: Ani Głębikowskiej i Mai Nowakowskiej oraz wszystkim niewymienionym tutaj dziękuję za wiele słów otuchy oraz ogromne ilości pozytywnej energii, którą mi przekazywali.*

*Mojej najbliższej rodzinie dziękuję za ogromną wiarę we mnie oraz ciągle wsparcie, które dodawały mi potrzebnych sił podczas pisania tej rozprawy.*



# Spis treści

<b>SPIS RYSUNKÓW</b>	<b>xi</b>
<b>SPIS TABLIC</b>	<b>xiii</b>
<b>1 KRÓTKIE WPROWADZENIE</b>	<b>1</b>
1.1 Materiały półprzewodnikowe . . . . .	1
1.1.1 Rozrzedzone półprzewodniki magnetyczne . . . . .	8
1.2 Modelowanie . . . . .	10
1.3 Cele pracy oraz jej ogólny zarys . . . . .	14
<b>2 METODY TEORETYCZNE</b>	<b>17</b>
2.1 Metoda $\vec{k} \cdot \vec{p}$ . . . . .	18
2.2 Definicja Hamiltonianu $\vec{k} \cdot \vec{p}$ . . . . .	22
2.2.1 Hamiltonian $\vec{k} \cdot \vec{p}$ dla materiałów wurcytowych objętościowych . . . . .	22
2.2.2 Hamiltonian $\vec{k} \cdot \vec{p}$ dla materiałów o strukturze blendy cynkowej . . . . .	27
2.2.3 Metoda $\vec{k} \cdot \vec{p}$ dla heterostruktur . . . . .	31
2.3 Metoda Burta-Foremana . . . . .	34
2.3.1 Trochę historii . . . . .	34
2.3.2 Hamiltonian Burta-Foremana . . . . .	36
2.4 Oddziaływanie wymienne p-d . . . . .	37
2.4.1 Model Zenera . . . . .	37
2.4.2 $T_C$ w modelu pola średniego . . . . .	40
2.4.3 Hamiltonian oddziaływania wymiennego p-d . . . . .	42
2.5 Supersieci półprzewodnikowe . . . . .	45
2.5.1 Pierwsze supersieci . . . . .	45
<b>3 STRUKTURY Z WARSTWĄ (Ga,Mn)As</b>	<b>51</b>
3.1 Półprzewodnik półmagnetyczny (Ga,Mn)As . . . . .	51
3.2 Opis badanej struktury . . . . .	53
3.2.1 Rola stanów powierzchniowych na interfejsie (Ga,Mn)As/tlenek . . . . .	55
3.2.2 Metoda wyznaczania temperatury Curie oraz namagnesowania . . . . .	56

3.3	Wyniki modelowania oraz porównane z danymi eksperymentalnymi . . . . .	58
3.3.1	Analiza zależności temperatury Curie oraz namagnesowania od przyłożonego do struktury napięcia . . . . .	59
3.4	Obliczenia kwantowe: model $\vec{k} \cdot \vec{p}$ rozszerzony o oddziaływanie wymienne . . .	63
3.4.1	Wpływ oddziaływania wymiennego p-d na strukturę elektronową studni kwantowej . . . . .	63
3.4.2	Obliczenia kwantowe dla struktury struktury FET . . . . .	64
3.4.3	Supersieci z warstwą półprzewodnika półmagnetycznego . . . . .	69
<b>4</b>	<b>MODELOWANIE STRUKTUR PÓŁPRZEWODNIKOWYCH</b>	<b>75</b>
4.1	Struktura elektronowa heterostruktur w zsymetryzowanym modelu $\vec{k} \cdot \vec{p}$ Luttingera-Kohna i ścisłej teorii $\vec{k} \cdot \vec{p}$ Burta-Foremana . . . . .	75
4.2	Supersieci vs. wielowarstwowe studnie kwantowe . . . . .	79
4.3	Struktury oparte o materiały InAs oraz GaSb . . . . .	85
4.3.1	Modelowanie supersieci typu InAs/GaSb . . . . .	86
4.3.2	Uwzględnienie zjawisk na interfejsie supersieci InAs/GaSb . . . . .	91
<b>5</b>	<b>PODSUMOWANIE</b>	<b>95</b>
	<b>SPIS SKRÓTÓW</b>	<b>97</b>
	<b>Dodatek A Wyprowadzenie zależności temperatury Curie od gęstości dziur</b>	<b>99</b>
	<b>Dodatek B Obrót Hamiltonianu <math>\vec{k} \cdot \vec{p}</math></b>	<b>101</b>
	B.1 Obracanie części Hamiltonianu $H_{vv}$ opisującego pasma dziurowe . . . . .	101
	<b>Dodatek C Współczynnik absorpcji</b>	<b>105</b>

# Spis rysunków

1.1	Schemat układu pasm metali, izolatorów, półprzewodników samoistnych oraz półprzewodników domieszkowanych . . . . .	2
1.2	Układ pasm półprzewodników domieszkowanych . . . . .	4
1.3	Schematyczny układ pasma przewodnictwa(cb) i walencyjnego (vb) dla dwóch typów studni kwantowych. . . . .	7
1.4	Model półprzewodnika (Ga,Mn)As . . . . .	10
1.5	Schemat działania pakietu numerycznego <i>nextnano</i> <sup>3</sup> . . . . .	11
2.1	Najbardziej popularne rodzaje półprzewodnikowych struktur krystalicznych .	17
2.2	Schematyczne przedstawienie pasm w półprzewodniku z prostą przerwą wzbronioną . . . . .	19
2.3	Wartości stałej sieci oraz przerwy energetycznej dla wybranych materiałów o strukturze blendy cynkowej . . . . .	19
2.4	Ułożenie atomów w strukturze wurcytu . . . . .	23
2.5	Wpływ naprężeń na strukturę pasmową półprzewodnika . . . . .	29
2.6	Dyskretyzacja dla przypadku jednowymiarowego . . . . .	33
2.7	Schemat oddziaływań wymiennych . . . . .	38
2.8	$T_C$ wyznaczona dla wybranych półprzewodników zawierających 5% manganu	39
2.9	Zależność dyspersyjna (w kierunku $[100]$ ) dla objętościowego kryształu GaAs oraz (Ga,Mn)As . . . . .	43
2.10	Zależność dyspersyjna (w kierunku $[100]$ ) dla objętościowego kryształu GaAs oraz (Ga,Mn)As . . . . .	44
2.11	Budowa prostej supersieci półprzewodnikowej . . . . .	45
2.12	Schematyczne przedstawienie supersieci domieszkowanych . . . . .	46
2.13	Zarys kształtu minipasm supersieci półprzewodnikowej . . . . .	48
3.1	Szkic struktury elektronowej kryształów objętościowych GaAs oraz (Ga,Mn)As	52
3.2	Schemat badanej struktury FET . . . . .	53
3.3	Zależność temperatury Curie od szerokości kanału (Ga,Mn)As . . . . .	53
3.4	Schemat układu pasm struktury FET z kanałem (Ga,Mn)As . . . . .	54

3.5	Gęstości dziur dla struktury FET w przypadku uwzględnienia stanów powierzchniowych i bez. . . . .	56
3.6	Profile gęstości dziur w funkcji przyłożonego do bramki FET napięcia . . . . .	59
3.7	Zależność $T_C$ od nieciągłości pasma walencyjnego pomiędzy warstwami (Ga,Mn)As oraz GaAs dla struktury FET . . . . .	59
3.8	Porównanie wyników $T_C$ dla napięć z zakresu $\pm 12V$ otrzymanych teoretycznie oraz eksperymentalnie . . . . .	60
3.9	Porównanie wyników $m_{sat}$ dla napięć z zakresu $\pm 12V$ otrzymanych teoretycznie oraz eksperymentalnie . . . . .	61
3.10	Testowanie konsystencji i poprawności obliczeń teoretycznych . . . . .	61
3.11	Porównanie funkcji falowych dla dziur dla 3 nm studni umieszczonej pomiędzy barierami z AlAs obliczonych metodą $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$ . . . . .	64
3.12	Zestawienie gęstości dziur dla 3 nm studni umieszczonej pomiędzy barierami z AlAs obliczonych metodą $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$ . . . . .	65
3.13	Scalkowana gęstość dziur w funkcji przyłożonego napięcia $V_G$ dla FET . . . . .	65
3.14	Gęstości dziur dla struktury FET otrzymane za pomocą metody $\vec{k} \cdot \vec{p}$ dla pasma walencyjnego oraz klasycznego wyrażenia na gęstość Thomasa-Fermiego . . . . .	66
3.15	Odwrotność efektywnej szerokości kanału FET . . . . .	66
3.16	Temperatura Curie dla FET z (Ga,Mn)As dla dwóch modeli: klasycznego oraz kwantowego . . . . .	67
3.17	Schematyczny układ materiałów rozpatrywanego FET z kanałem z (In,Mn)As . . . . .	68
3.18	Temperatura Curie dla struktury FET z kanałem (In,Mn)As . . . . .	69
3.19	Gęstości dziur dla struktury FET z kanałem (In,Mn)As . . . . .	69
3.20	Funkcje falowe oraz dyspersja dla SL $Al_{0.2}Ga_{0.8}As/(Ga, Mn)As$ . . . . .	70
3.21	Porównanie struktury elektronowej dla SL $Al_{0.2}Ga_{0.8}As/(Ga, Mn)As$ oraz QW $Al_{0.2}Ga_{0.8}As/(Ga, Mn)As/Al_{0.2}Ga_{0.8}As$ . . . . .	71
3.22	Porównanie zależności dyspersyjnej dla SL $Al_{0.2}Ga_{0.8}As/(Ga, Mn)As$ . . . . .	72
4.1	Kwadraty funkcji falowych oraz zależność dyspersyjna dla studni GaAs . . . . .	76
4.2	Zależność dyspersyjna dla studni GaA otoczonej barierami $Al_xGa_{1-x}As$ . . . . .	76
4.3	Zależność energii podpasem od wektora falowego dla studni GaN o szerokości 25 Å wewnątrz szerokich barier $In_{0.2}Al_{0.88}N$ o kierunku wzrostu wzdłuż osi c . . . . .	78
4.4	Zależność energii podpasem od wektora falowego dla studni GaN o szerokości 25 Å wewnątrz szerokich barier $In_{0.2}Al_{0.88}N$ . . . . .	79
4.5	Stany elektronowe i dziurowe w kwantowej studni GaSb . . . . .	80
4.6	Zestawienie krzywych absorpcji dla studni i SL typu $Al_{0.3}Ga_{0.7}As/ GaSb$ . . . . .	81
4.7	Stany w 10 nm studni kwantowej GaAs oraz współczynnik absorpcji . . . . .	82
4.8	Współczynnik absorpcji wyznaczony dla studni kwantowej oraz SL . . . . .	82
4.9	Współczynnik absorpcji wyznaczony dla QWs oraz SLs o różnych szerokościach . . . . .	83

4.10	Struktura elektronowa pojedynczej studni kwantowej GaAs oraz wielostudni .	84
4.11	Schemat układu pasm dla supersieci opartej na warstwach InAs/GaSb . . . . .	85
4.12	Przebieg pasm oraz funkcje falowe struktury AlSb/InAs/GaSb/AlSb . . . . .	86
4.13	Funkcje falowe oraz przebieg pasm supersieci InAs/GaSb . . . . .	87
4.14	Minipasma dla supersieci InAs/GaSb . . . . .	88
4.15	Współczynnik absorpcji międzypasmowej $\alpha$ supersieci InAs/GaSb . . . . .	88
4.16	Współczynnik absorpcji wewnątrzpasmowej $\alpha$ supersieci InAs/GaSb . . . . .	89
4.17	Hybrydyzacja dwóch stanów energetycznych dla pewnych szerokości warstw supersieci InAs/GaSb . . . . .	89
4.18	Zależność przerwy wzbronionej dla supersieci InAs/GaSb w zależności od sze- rokości warstwy GaSb . . . . .	90
4.19	Zależność energii przejść od szerokości warstwy InAs dla supersieci InAs/GaSb	91
4.20	Układ pasm oraz funkcje falowe dla różnych modeli dyfuzji. . . . .	92
4.21	Absorpcja dla różnych modeli dyfuzji antymonu do warstwy InAs. . . . .	93





# Spis tablic

2.1	Parametry odkształceń dla wybranych materiałów półprzewodnikowych III-V	30
3.1	Stałe Luttingera dla materiałów GaAs oraz AlAs [45]	67
4.1	Stałe standardowego Hamiltonianu $\vec{k} \cdot \vec{p}$ dla GaN oraz InN	77
4.2	Stałe Dresselhausa dla InAs oraz GaSb	87



## STRESZCZENIE

### Teoria i modelowanie struktur półprzewodnikowych z modulowaną magnetyzacją

Niniejsza praca doktorska została poświęcona modelowaniu oraz analizie struktur półprzewodnikowych, również tych z modulowaną magnetyzacją. Zastosowany schemat obliczeniowy umożliwiający realistyczne modelowanie szerokiej grupy struktur półprzewodnikowych został oparty o metody ciągłe (tzn. opisujące strukturę jako złożenie różnych materiałów półprzewodnikowych o zadanych własnościach), zarówno w podejściu kwantowo-mechanicznym, jak również w semi-klasycznym podejściu Thomasa-Fermiego. Wykorzystany w przedstawionej rozprawie schemat obliczeniowy oparty jest na istniejącym pakiecie numerycznym *nextnano*<sup>3</sup> rozszerzonym dodatkowo o trzy niezwykle istotne elementy, które zostały zaimplementowane do kodu: (i) wersja Burta-Foremana metody  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  z odpowiednio uporządkowanymi operatorami różniczkowania, dzięki czemu możliwe jest uniknięcie artefaktów tzw. zsymetryzowanego Hamiltonianu, (ii) oddziaływanie wymienne p-d (opisujące oddziaływanie między nośnikami a zlokalizowanymi momentami magnetycznymi oraz będące powodem pojawiania się spontanicznego namagnesowania) w Hamiltonianie  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , (iii) możliwość obliczeń struktury elektronowej supersieci. Rozszerzony kod został przetestowany pod względem poprawności, a następnie wykorzystany do analizy magnetycznych heterostruktur GaAs/AlGaAs/(Ga,Mn)As oraz supersieci InAs/GaSb, umożliwiając lepsze zrozumienie analizowanych układów. Przedstawiona rozprawa doktorska dostarcza ilościowe przewidywania wpływu pola elektrycznego na temperaturę Curie dla heterostruktur typu GaAs/AlGaAs/(Ga,Mn)As. W rezultacie okazuje się, że głównym fizycznym mechanizmem wywołującym te zmiany jest sterowanie gęstością dziur za pomocą zewnętrznego napięcia. Przyłożenie napięcia w odpowiednim kierunku wywołuje wzrost gęstości dziur, a to prowadzi do zwiększenia temperatury Curie w warstwie rozrzedzonego półprzewodnika magnetycznego (Ga,Mn)As. Te badania pokazały również, że chropowatość powierzchni między warstwami bramka/tlenek wprowadza silne rozpraszanie nośników, dlatego semi-klasyczne podejście jest bardziej odpowiednie w przypadku analizy i modelowania tych układów oraz daje wyniki bliższe danym eksperymentalnym. Badania układów InAs/GaSb w sposób jasny pokazały silny wpływ dyfuzji atomów indu oraz antymonu do sąsiednich warstw na strukturę elektronową oraz profile absorpcji tych układów, co zostało zaobserwowane również doświadczalnie.

## ABSTRACT

### Theory and modeling of semiconductor structures with modulated magnetization

This thesis provides the computational scheme that allows for reliable modeling of wide class of semiconducting structures, also with modulated magnetization, on the quantum-mechanical and/or semi-classical Thomas-Fermi approach levels employing continuous methods. The scheme is based on the existing simulation tool *nextnano*<sup>3</sup>, however the three new crucial features have been implemented into the code: (i) the Burt-Foreman version of the  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  method with unique ordering of operators that avoids the artifacts of the so-called symmetrized Hamiltonians, (ii) introduction of the p-d couplings to the  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  Hamiltonian that describes the interaction between carriers and the localized moments and accounts for the appearance of spontaneous magnetization, and (iii) treatment of superlattices. The developed code has been carefully tested and employed further for the studies of magnetic GaAs/AlGaAs/(Ga,Mn)As heterostructures and InAs/GaSb superlattices. These studies provide physical insight and increase the understanding of these two important classes of systems. In particular, this thesis provides quantitative predictions of the electrical field influence on the Curie temperature of the gated GaAs/AlGaAs/(Ga,Mn)As heterostructures. The main physical mechanism is the tuning of the hole density with the external bias. The bias induced increase of the hole density leads to the increase of Curie temperature in the layer of dilute magnetic semiconductor (Ga,Mn)As. These studies reveal that the roughness of the gate/oxide interface introduces the strong scattering of carriers and the semi-classical approach is more suitable for treatment of these systems and also leads to better agreement with experimental data. The studies of InAs/GaSb based systems clearly demonstrate that the diffusion of In and Sb atoms into neighboring regions observed experimentally has strong influence on the electronic structure and absorption profiles of these systems.

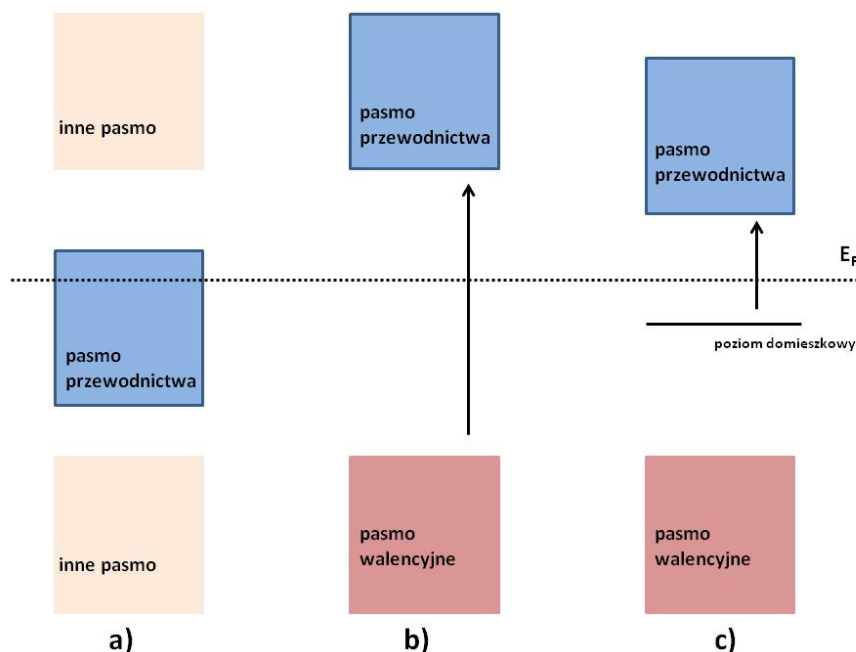
# Rozdział 1

## KRÓTKIE WPROWADZENIE

### 1.1 Materiały półprzewodnikowe

Niezaprzeczalnie materiały półprzewodnikowe grają główną rolę w gwałtownym rozwoju technologii w ciągu ostatnich kilku dziesięcioleci. W przemyśle elektronicznym najczęściej stosowanymi półprzewodnikami są pierwiastki grupy IV (m.in. krzem, german) oraz związki pierwiastków grupy trzeciej i piątej (arsenek galu, azotek galu, antymonek indu). Dynamiczny rozwój struktur półprzewodnikowych spowodowany został potrzebą postępu w technologiach informacyjnych i komunikacyjnych. Stało się to możliwe dzięki coraz lepiej kontrolowanym metodom wzrostu tych struktur pozwalającym na uzyskanie układów o żądanych funkcjonalnościach. Nawet pobieżne omówienie stosowanych materiałów półprzewodnikowych, metod wzrostu, czy ich własności wymagałoby monografii znacznie przekraczającej objętość typowej rozprawy doktorskiej. Dalszy rozwój technologii półprzewodników wymaga również rozwoju narzędzi teoretycznych, które pozwoliłyby na wiarygodny ilościowy opis układów półprzewodnikowych i ułatwiły projektowanie nowych struktur i funkcjonalności. Opracowanie schematu obliczeniowego pozwalającego na modelowanie magnetycznych struktur półprzewodnikowych jest głównym celem niniejszej pracy. Zanim przejdziemy do omawiania teoretycznych metod opisu heterostruktur półprzewodnikowych zawierających obszary magnetyczne, chcielibyśmy podać tytułem wprowadzenia garść najważniejszych informacji dotyczących materiałów półprzewodnikowych, koncentrując się na wielkościach fizycznych podstawowych dla modelowania układów półprzewodnikowych.

Ze względu na własności elektryczne materiały mogą być podzielone na metale, półprzewodniki oraz izolatory. Z punktu widzenia teorii pasmowej o własnościach elektrycznych ciała stałego decyduje stan zapelnienia elektronami pasma przewodnictwa. Puste, nieobsadzone poziomy energetyczne w obrębie jednego pasma oznaczają, że elektron może zmieniać swój stan energetyczny. Może zatem brać udział w transporcie prądu. Jednym z ogólnie przyjętych kryteriów podziału ciał stałych jest podział ze względu na wartość ich oporności właściwej.



Rysunek 1.1: Schemat układu pasm metali (a), izolatorów oraz półprzewodników samoistnych (b), półprzewodników domieszkowanych (c).

Materiały półprzewodnikowe określa się jako te, których oporność właściwa mieści się w zakresie  $10^{-8} - 10^4 \Omega m$  i w pewnych zakresach temperatur rośnie z temperaturą w sposób wykładniczy (wynika to wykładniczego wzrostu koncentracji ze wzrostem temperatury). W metalach oporność właściwa również rośnie z temperaturą i przyjmuje wartości mniejsze od  $10^{-8} \Omega m$ , natomiast w izolatorach powyżej  $10^4 \Omega m$ . Jest to podział bardzo przybliżony.

Istotnym kryterium odróżniającym poszczególne grupy ciał stałych jest ich struktura elektronowa, z której wynikają elektryczne, optyczne oraz inne właściwości przewodników, półprzewodników oraz izolatorów. W przewodnictwie ciał stałych biorą udział elektrony o największych energiach znajdujące się na zewnętrznych powłokach atomów. Energie elektronów walencyjnych w ciałach stałych grupują się w pasma blisko siebie leżących poziomów energetycznych. Pasma energii dozwolonych oddzielone są od siebie pasmami energii wzbronionych. Model pasmowy przedstawiony na rys.1.1 dotyczy sytuacji, kiedy temperatura ciała stałego jest równa 0 K. W tej temperaturze w metalach elektrony zajmują wszystkie najniższe poziomy od dna pasma przewodnictwa do energii Fermiego. W obecności zewnętrznego pola elektrony w metalu mogą przemieszczać się na wyższe (niezajęte) poziomy energetyczne. W izolatorach elektrony walencyjne zapełniają pasmo walencyjne, które jest oddzielone od pustego pasma przewodnictwa przerwą wzbronioną  $E_G$ . Przyjęło się uważać, że jeśli wartość  $E_G$  jest większa od około 3 eV, to mamy do czynienia z izolatorem.

Teoria pasmowa również bardzo dobrze tłumaczy własności optyczne ciał stałych. W wy-

padku półprzewodników i izolatorów, absorpcja jest możliwa tylko, gdy energia fotonów jest większa od energii wzbronionej  $E_G$ , stąd wynika istnienie progu absorpcji w tych ciałach stałych. Próg absorpcji światła nie występuje natomiast w metalach, które mogą zaabsorbować fotony o dowolnie małych energiach.

Półprzewodnikami mogą być złożone związki chemiczne, np. binarne jak  $GaAs$ ,  $ZnSb$ , potrójne ( $CuAlS_2$ ,  $CuAsS_2$ ), czy stopy trigonalne (np.  $Al_xGa_{1-x}As$ , gdzie  $x$  jest molową zawartością atomów glinu), jak i same pierwiastki chemiczne (np.  $Si$ ,  $Ge$ ). Istnieją również półprzewodniki magnetyczne (zawierające jony magnetyczne np.  $MnTe$ ) oraz półmagnetyczne (tworzone ze stopu półprzewodnika magnetycznego z niemagnetycznym np.  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ).

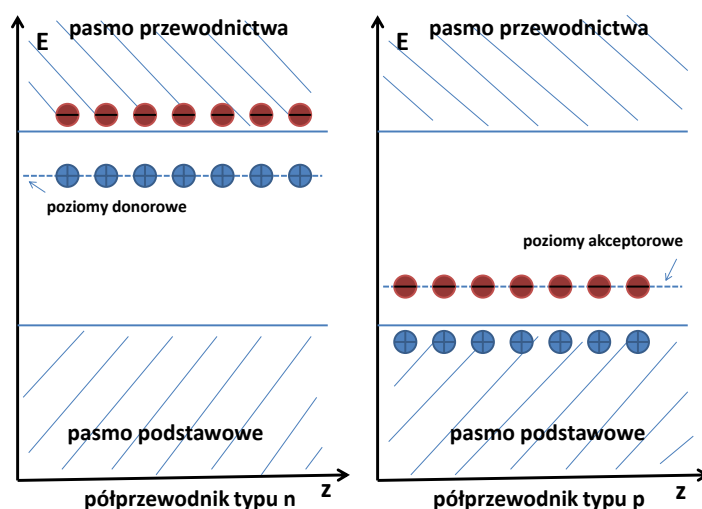
Jedną z bardzo interesujących cech materiałów półprzewodnikowych jest silny wpływ domieszek na ich właściwości. Domieszki są tak naprawdę defektami punktowymi (a dokładnie rzecz biorąc taki defekt nosi miano domieszki podstawieniowej; to znaczy, że obcy atom zajmuje w sieci krystalicznej miejsce atomu kryształu macierzystego), czyli zaburzeniami sieci w obrębie jednego atomu. Aby w istotny sposób zmienić właściwości półprzewodnika wystarczy wprowadzenie jednego defektu na milion macierzystych atomów tego materiału. Półprzewodnik zawierający domieszki podstawieniowe nazywamy półprzewodnikiem domieszkowym. Domieszki podstawieniowe możemy podzielić na trzy grupy:

- donorowe- atom o większej liczbie elektronów walencyjnych zastępuje atom w sieci podstawowej,
- akceptorowe- atom o mniejszej liczbie elektronów walencyjnych zastępuje atom w sieci podstawowej,
- domieszka izowalencyjna- atom innego pierwiastka o tej samej walencyjności zastępuje atom sieci macierzystej.

Defekty można podzielić na dwie grupy: defekty punktowe oraz liniowe. Te pierwsze (jak zostało wcześniej wspomniane) związane są z izolowanym atomem lub brakiem tego atomu w wybranym miejscu kryształu, natomiast defekty liniowe wiążą się z większą ilością atomów (przykładem takiego defektu jest dyslokacja). Defekt składający się z niewielkiej ilości defektów punktowych to tak zwany kompleks.

Wśród defektów punktowych rozróżnia się:

- wakans (luka) - spowodowany brakiem atomu macierzystego,
- atom międzywęzłowy - w przypadku, gdy atom zajmuje pozycję międzywęzłową,
- atom podstawieniowy - obcy atom zastępuje macierzysty,
- antypodstawienie - zachodzi, gdy w związku podwójnym AB miejsce atomu A zajmie atom macierzysty B i odwrotnie,



Rysunek 1.2: Układ pasm półprzewodników domieszkowanych.

- para Frenkla - kombinacja wakans oraz atom międzywęzłowy tworzona przez atom przesunięty do pozycji międzywęzłowej (najbliższej).

Antypodstawienia oraz wakanse noszą nazwę defektów rodzimych, ponieważ do ich powstania nie potrzeba obcych atomów. Do potencjału wywołanego defektem punktowym mogą występować trzy przyczynki: krótkozasięgowy potencjał w centralnej komórce (czyli tej, w której znajduje się defekt), długozasięgowy potencjał kulombowski (w przypadku gdy defekt jest naładowany) oraz potencjał związany ze zjawiskiem dystorsji sieci wokół defektu, spowodowanym oddziaływaniem z siecią krystaliczną. Potencjał krótkozasięgowy jest różnicą pomiędzy potencjałem atomu domieszki a potencjałem atomu macierzystego. W przypadku, gdy walencyjność domieszki jest większa od walencyjności macierzystego atomu, nadmiarowy elektron (lub elektrony) nie wejdzie w skład wiązań z sąsiednimi atomami i będzie związany długozasięgowym potencjałem kulombowskim. Natomiast, gdy walencyjność domieszki jest mniejsza, potrzebny jest dodatkowy elektron do wysycenia wiązań. Ten elektron może zostać uzyskany ze zbioru elektronów walencyjnych macierzystych atomów materiału półprzewodnikowego. W tej sytuacji atom domieszki będzie ujemnie naładowany i może wiązać dziurę (która powstała w gazie elektronów walencyjnych) długozasięgowym potencjałem kulombowskim. Elektron lub dziura związana z atomem domieszki długozasięgowym potencjałem kulombowskim nazywana jest płytkim donorem lub płytkim akceptorem.

Półprzewodniki stały się tak szeroko stosowanymi materiałami w przemyśle elektronicznym między innymi dzięki istnieniu bardzo precyzyjnych metod ich hodowli, które umożliwiają zmniejszenie ilości dyslokacji oraz innych defektów. Pierwsze kroki w technologii epitaksjalnego wzrostu kryształów zaczęto stawiać w latach 60-tych zeszłego wieku (epitaksja z fazy ciekłej i parowej). Kluczowym zadaniem przy konstruowaniu różnych urządzeń półprzewodnikowych jest wybór materiałów o odpowiednich właściwościach fizycznych pozwalających na



uzyskanie oczekiwanych cech eksploatacyjnych. Dzięki różnym technikom wzrostu kryształów uzyskuje się możliwość tworzenia materiałów nowego rodzaju o unikalnych własnościach fizycznych. Najbardziej znane metody wzrostu kryształów to [4], [5], [6]:

- *metoda Czochralskiego*- znacząca przy hodowli kryształów objętościowych, najstarsza (opracowana na początku XX wieku) z metod wzrostu. Polega na bardzo wolnym stopniowym wyciąganiu z roztopionego metalu zarodka krystalicznego, tak aby zapewnić kontrolowaną i stabilną krystalizację metalu na powierzchni zarodka. Zarodek oraz tygiel mogą zostać wprowadzone w ruch obrotowy w celu polepszenia warunków transportu masy i ciepła. Wynikiem tego procesu jest cylindryczny monokryształ o orientacji krystalograficznej zarodka. Odpowiedni dobór szybkości wyciągania, wzajemny obrót kryształu i tygla, rozkład temperatur w tyglu i wiele innych parametrów wpływają na rozmiary i jakość otrzymanego monokryształu. Stosowane w przemyśle półprzewodnikowym monokryształy krzemu mają zwykle średnicę około 20 cm. Jedną z ważniejszych zalet metody jest możliwość kontrolowanego wprowadzania domieszek, a więc materiał wcale nie musi być „czysty spektralnie”. Metodę Czochralskiego na skalę przemysłową stosuje się do produkcji monokryształów krzemu.
- *metoda Bridgmana- Stockbargera*- stosowana jest do krystalizacji substancji o bardzo wysokiej temperaturze topnienia. Stopiony wsad znajduje się w tyglu o specjalnym kształcie i przemieszczany jest wolno wzdłuż pieca do obszaru o niższej temperaturze. Osiągnięcie wysokiej temperatury bez zniszczenia tygla możliwe jest dzięki wytwarzaniu się tzw. autotygla, który formuje się z tej samej, ale nie stopionej substancji, która ulega procesowi. Autotygiel zapobiega topieniu się warstwy przylegającego bezpośrednio do ścian tygla właściwego i stanowi ochronę przed działaniem wysokiej temperatury i reaktywnością stopionego materiału. Korzyścią stosowania tej metody jest łatwość zachowania wysokiej czystości procesu, ponieważ ściany autotygla mają ten sam skład chemiczny co stop. Metoda ta umożliwia otrzymanie kryształów objętościowych o różnych wymiarach.
- *metoda CVD (chemiczne osadzanie z fazy gazowej)*- polega na osadzaniu materiału powłokowego z fazy gazowej. Metoda ta znalazła wiele zastosowań praktycznych do otrzymania cienkich warstw na różnych podłożach. Tradycyjne metody CVD wymagają stosowania wysokich temperatur koniecznych do rozkładu gazowych reagentów (rzędu 900 - 1100°C lub nawet większych) i/lub do przebiegu reakcji chemicznych - umożliwiających tworzenie się warstw, co znacznie ogranicza zakres ich wykorzystania. Zasadniczą rolę spełnia tutaj temperatura prowadzenia procesu. Oprócz tego na tworzenie się warstw i ich właściwości wpływają takie parametry procesu jak ciśnienie i skład gazu wprowadzanego do układu, czystość reagentów, przygotowanie powierzchni materiału, itd. Jako źródła pierwiastków, z których ma powstać warstwa, stosuje się różne substraty gazowe jak i ciekłe- zwane prekursorami, którymi mogą być wodorki, halogenki (głów-

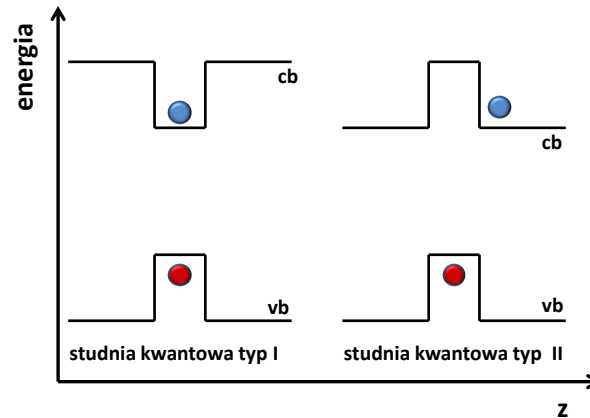
nie chlorki), karbonylki a także lotne związki metaloorganiczne, krzemoorganiczne itp. Prekursory w formie gazu lub pary doprowadza się do komory reaktora najczęściej za pomocą tzw. gazów nośnych obojętnych (np. argon, hel) jak i/lub gazów nośnych, które mogą brać udział w reakcjach chemicznych prowadzących do powstania warstw (np. azot, metan, wodór, amoniak, tlen) lub mieszaniny tych gazów.

- *metoda MBE (Molecular Beam Epitaxy- epitaksja z wiązek molekularnych)*- jest bardzo wyrafinowaną techniką osadzania cienkich warstw [7]. Umożliwia ona osadzanie warstw rzędu nm o ściśle określonym składzie chemicznym i precyzyjnym rozkładzie profilu koncentracji domieszki. Możliwe jest to dzięki doprowadzaniu do podłoża składników warstwy oddzielnymi wiązkami molekularnymi. Całość procesu odbywa się w komorze ultra wysokiej próżni (ang. Ultra High Vacuum - UHV)- ciśnienie rzędu  $10^{-9}$  Pa. Typowe stanowisko MBE wyposażone jest w efuzyjne komórki Knudsen z źródłami pierwiastków i związków z indywidualnymi mechanicznymi przesłonami oraz w RHEED (ang. Reflection High-Energy Electron Diffraction- urządzenie do dyfrakcji odbiciowej elektronów o dużych energiach). Technika MBE jest często wykorzystywana do wzrostu wysokiej jakości studni kwantowych. Spory minus tej metody w przypadku zastosowań komercyjnych stanowi wysoka cena sprzętu oraz długi czas wzrostu.

Gwałtowny rozwój technologii wytwarzania półprzewodnikowych materiałów oraz wzrost ich jakości umożliwił wytwarzanie wielu różnorodnych struktur i urządzeń opartych na tych materiałach. Wzrosła czystość hodowanych struktur, a procesy ich wytwarzania są w sposób kontrolowany powtarzalne, co pozwala na produkcję na skalę przemysłową. Zwiększa się liczba materiałów, które można otrzymać za pomocą tych metod. Najbardziej powszechnie wykorzystywane do wytwarzania heterostruktur półprzewodnikowych są metody MBE oraz MOCVD (odmiana metody CVD, epitaksja z fazy gazowej wykorzystująca związki metaloorganiczne). Heterostruktury półprzewodnikowe mają bardzo wiele zastosowań. Mogą być stosowane w złożonych urządzeniach elektronicznych ( m.in. tranzystory polowe, tranzystory bipolarne, tunelowe przyrządy rezonansowe), w elementach optycznych (np. mikrorezonatory, zwierciadła) oraz strukturach i urządzeniach optoelektronicznych (m. in. diody laserowe, fotodetektory, studnie kwantowe, supersieci).

Będąc przedmiotem wielu badań i analiz studnie kwantowe (QW) to studnie potencjału, w których cząstki uwiecznione są przestrzennie i dozwolone są jedynie dyskretne wartości energii. Wytwarzanie takich struktur polega na wzrastaniu materiałów w takiej kolejności, aby ten o mniejszej przerwie energetycznej umiejscowiony był pomiędzy dwiema warstwami materiału o większej energii wzbronionej np. warstwa GaAs między warstwami AlAs. Rozróżnia się dwa typy studni kwantowych:

- typ I, w którym dziury i elektrony mają swoje minimum w tym samym materiale,
- typ II, w tym przypadku różne nośniki mają minimum w różnych materiałach.



Rysunek 1.3: Schematyczny układ pasma przewodnictwa (cb) i walencyjnego (vb) dla dwóch typów studni kwantowych. Niebieskim kolorem oznaczone zostały elektrony, a czerwone punkty symbolizują dziury.

Jeżeli dolna krawędź pasma przewodnictwa i górna krawędź pasma walencyjnego materiału o mniejszej przerwie znajdują się w obrębie przerwy wzbronionej materiału z większą przerwą energetyczną- struktura jest studnią typu I. W tym przypadku najniższy poziom elektronowy oraz najwyższe dziurowe lokalizują w tym samym obszarze- materiale o mniejszej przerwie wzbronionej. Natomiast jeśli najniższej położona krawędź pasma przewodnictwa znajduje się w jednej warstwie materiału, a najwyższej położona krawędź pasma walencyjnego w innej, a ponadto najniższa krawędź pasma przewodnictwa znajduje się powyżej górnej krawędzi pasma walencyjnego, mamy do czynienia ze studnią kwantową typu II. W układach tego typu efektywna przerwa energetyczna (czyli różnica energii pomiędzy najwyższym położonym pasmem walencyjnym, a najniższym położonym pasmem przewodnictwa) może być bardzo mała, dzięki temu takie struktury znajdują zastosowanie głównie w przyrządach emitujących w zakresie średniej podczerwieni. Możliwy jest także układ, w którym dno pasma przewodnictwa jednego materiału znajduje się poniżej górnej krawędzi pasma walencyjnego drugiego materiału. Takie struktury są nazywane układami ze złamaną przerwą energetyczną.

Rozwój technologii pozwolił na wytwarzanie struktur o obniżonej wymiarowości, nie tylko studni kwantowych (2D), ale również drutów kwantowych (gdzie elektron lub dziura porusza się swobodnie tylko w jednym kierunku), czy kropek kwantowych (ruch nośników ograniczony jest we wszystkich kierunkach). Druty kwantowe najczęściej wytwarzane są dwuetapowo: najpierw kwazidwuwymiarowa studnia kwantowa, a kolejno z takiej studni metodą litograficzną wycinany jest bardzo cienki fragment: drut. Posługując się metodami litograficznymi możliwe jest wycięcie z drutu małego odcinka i wytworzenie kropki kwantowej. Dzięki metodom MBE oraz MOCVD realne jest uzyskanie precyzji nakładania kolejnych warstw półprzewodnika z

dokładnością do jednej warstwy atomowej. Niestety wykorzystywane w drugim etapie techniki litograficzne, zwłaszcza trawienia, są aktualnie dużo mniej dokładne, dlatego poszukiwane są nowe sposoby produkcji drutów oraz kropek kwantowych. Najbardziej podstawowym sposobem otrzymywania drutów kwantowych jest metoda VLS (ang. vapour-liquid-solid), tzw. metoda wzrostu pod kroplą metalu. Stosuje się wtedy kroplę ciekłego metalu, który działa jak katalizator krystalizacji na podłożu pod kroplą. Inną metodą, pozwalającą na uzyskiwanie drutów kwantowych, jest otrzymanie dwóch studni kwantowych ułożonych wzajemnie pod kątem prostym. W obszarze połączenia studni powstaje kwazijednowymiarowy obszar energetycznie dogodny dla nośników. W ten sposób uzyskane druty - tzw. druty w kształcie litery T [8]- mogą być wytworzone bez użycia metod litograficznych. Również jeśli chodzi o kropki kwantowe, w ostatnich latach intensywnie rozwijana jest metoda ich otrzymywania wykorzystująca naprężenia występujących na granicy sąsiadujących materiałów. Naprężenia elastyczne powodują, iż nakładany materiał, zamiast równomiernego rozłożenia się na powierzchni podłoża, gromadzi się w małe skupiska- kropki kwantowe [9], które lokalizują silnie nośniki.

W niniejszej rozprawie będziemy się koncentrować na heterostrukturach dwuwymiarowych. Jakkolwiek będziemy rozważać heterostruktury, w skład których wchodzi warstwy tak zwanych 'rozrzedzonych' półprzewodników magnetycznych, omówieniu których poświęcony został następny podrozdział.

### 1.1.1 Rozrzedzone półprzewodniki magnetyczne

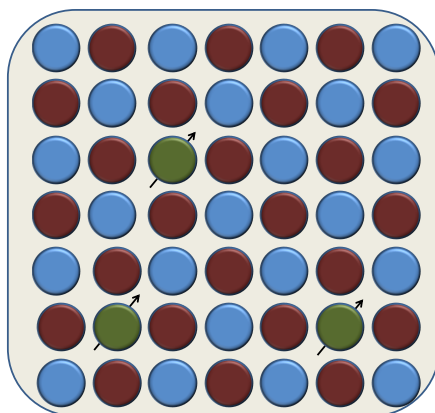
Do rodziny półprzewodników należą również 'rozrzedzone' półprzewodniki magnetyczne, które tworzą dużą grupę materiałów łączących charakterystyczne dla półprzewodników cechy struktury pasmowej (prawie całkowite wypełnienie pasm, możliwość występowania dwóch rodzajów nośników) z ferromagnetycznymi (lub paramagnetycznymi) właściwościami materii. Przez dość długi czas znanych było tylko kilka magnetycznych półprzewodników m. in. *EuO* [10], *CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>* [11]. Rozwój technologii wzrostu materiałów półprzewodnikowych metodą epitaksji spowodował możliwość wytwarzania nowych materiałów. Takimi materiałami są tak zwane 'rozrzedzone' półprzewodniki magnetyczne (DMS- ang. Dilute Magnetic Semiconductors), czyli półprzewodniki, w których niektóre niemagnetyczne kationy zostały zamienione na jony magnetyczne. Domieszki rozłożone są losowo w półprzewodniku niemagnetycznym i wprowadzają lokalne momenty magnetyczne. Ciekawe właściwości takich struktur zostały bardzo szybko zauważone, a następnie rozpoczęły się próby zastosowania takich układów w elektronice. Powstała również zupełnie nowa dziedzina nauki nazywana spintroniką (lub elektroniką spinową), w której centralne miejsce zajmuje spin elektronu i próby manipulacji nim. Możliwość kontroli spinu elektronu daje sposobność wykorzystania tej cechy w przyszłości w elektronice. Znaczny postęp w zrozumieniu oddziaływania pomiędzy nośnikami a spinami

został uzyskany dzięki badaniom nad materiałami II-VI (HgTe, CdTe, ZnSe), do których wprowadzano magnetyczne jony (np.  $Mn^{2+}$ ) [12], [13], [14].

Przypadkowe rozłożenie jonów magnetycznych w podsieci kationowej w materiałach DMS prowadzi do wielu ciekawych efektów magnetycznych, między innymi dużego rozszczepienia Zeemana czy przejścia metal-izolator wywołanego polem magnetycznym. Badania nad półprzewodnikami półmagnetycznymi II-VI były przeprowadzane na szeroką skalę, a wyniki tych analiz można znaleźć w wielu przeglądowych artykułach (np. [15], [16], [17], [18], [19]). Pomimo, iż badania nad tymi materiałami wniosły wiele do zrozumienia zjawisk w nich zachodzących, niestety nie znalazły one zastosowania w urządzeniach codziennego użytku z powodu możliwości pracy i wykorzystania ich właściwości jedynie w niskich temperaturach.

Znaczny postęp nastąpił dzięki rozpoczęciu badań nad materiałami DMS III-V z domieszką manganową. W tym przypadku jony  $Mn^{2+}$  nie tylko wprowadzają zlokalizowane spiny, ale jednocześnie zachowują się jak akceptory będąc źródłem dziur. Te dodatkowe nośniki wywołują oddziaływanie pomiędzy magnetycznymi momentami zlokalizowanymi na jonach Mn, prowadząc do porządku ferromagnetycznego. Porządek ferromagnetyczny pojawia się w tych materiałach jedynie w przypadku, gdy domieszkowanie, a co za tym idzie, koncentracja dziur jest dostatecznie duże.

Pierwsze próbki DMS-ów opartych na materiałach z grupy III-V z większą niż 0.01 zawartością manganu wyhodowane zostały niskotemperaturową metodą MBE na podłożu z arsenku galu w grupie H. Ohno [20], [21] (wcześniej hodowano z sukcesem materiały (III,Mn)V metodą Czochralskiego lub Brightmana z koncentracją Mn poniżej 1% [22]). Od tego czasu wytworzono wiele półprzewodników półmagnetycznych m.in. (Ga, Mn)As [23], (Ga, Mn)Sb [24], czy (In, Mn)Sb [25]. Szczególnie cieszyła możliwość kontrolowanego wzrastania materiału (Ga, Mn)A z powodu zastosowania arsenku galu w wielu urządzeniach elektronicznych takich jak tranzystory, diody typu LED czy diody laserowe (LD). Perspektywa połączenia istniejących elementów elektronicznych opartych o GaAs oraz takich, które zawierałyby arsenek galu wzbogacony o mangan, była bardzo kusząca. Umiejętność kontroli właściwości magnetycznych materiałów DMS opartych o materiały III-V za pomocą zmiany koncentracji nośników zewnętrznie na różne sposoby (poprzez oświetlenie [26] [27], przyłożenie zewnętrznego pola [28], [29], czy zewnętrzne domieszkowanie [30]) pozwoliła sądzić, iż urządzenia oparte o te materiały są realne w wykonaniu, produkcji na szerszą skalę i wykorzystaniu w urządzeniach codziennego zastosowania. Ciekawe właściwości układów półprzewodnikowych oraz ferromagnetycznych spowodowały zainteresowanie połączeniem tych dwóch materiałów. Struktury hybrydowe, w których pole magnetyczne oraz elektryczne są przestrzennie modulowane, produkowane są poprzez umieszczenie metalu ferromagnetycznego na półprzewodniku [31], a także wprowadzając ferromagnetyczne kropki czy warstwy do półprzewodnika. W urządzeniach tak zaprojektowanych wspomniane pola mogą wpływać na nośniki a także dynamikę spinu w półprzewodniku. Ponadto stany elektronowe w półprzewodniku mogą ulec zmianie z powodu bliskości materiału ferromagnetycznego.



Rysunek 1.4: Model struktury półprzewodnika  $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ , gdzie w materiale pierwotnym  $\text{GaAs}$  atomy galu (na rysunku oznaczone kolorem niebieskim) zamienione zostały na atomy  $\text{Mn}$  (zielone kule).

## 1.2 Modelowanie

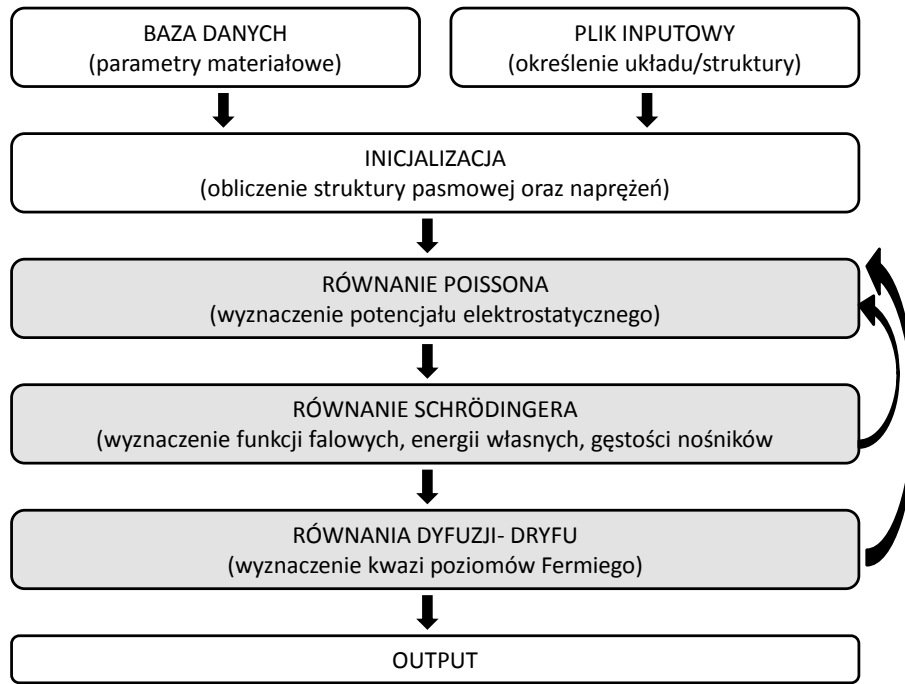
Bazą schematu obliczeniowego stworzonego w przedstawionej pracy jest pakiet numeryczny *nextnano*<sup>3</sup> [32], [33], [34], [35], [36]. Jest to narzędzie symulujące w sposób spójny strukturę elektronową urządzeń półprzewodnikowych oraz transport ładunku elektrycznego w tych urządzeniach. Używając różnych opcji możliwe są zarówno obliczenia klasyczne, jak również kwantowo-mechaniczne. Pakiet numeryczny jest efektem pracy naukowców z Walter Schottky Institute w Monachium, którzy postavili sobie za cel skonstruowanie narzędzia pozwalającego przewidywać oraz lepiej rozumieć elektryczne oraz optyczne właściwości różnych podstawowych struktur półprzewodnikowych, takich jak studnie, druty oraz kropki kwantowe, jak również skomplikowanych układów tranzystorowych i optoelektronicznych. Pakiet daje możliwość modelowania efektów kwantowo-mechanicznych poprzez samouzgodnione rozwiązanie równania Schrödingera, Poissona oraz równań prądowych. Pakiet *nextnano*<sup>3</sup> pozwala na przewidywanie własności heterostruktur zbudowanych z materiałów takich jak krzem czy german (typu IV), materiałów II-VI, czy III-V (o strukturze blendy cynkowej oraz wurcytu), a także ich stopów. Jest uzupełniony również o model dryfu i dyfuzji (ang. drift-diffusion) pozwalający na opis transportu nośników w analizowanych układach półprzewodnikowych pod wpływem przyłożonego napięcia.

nextnano<sup>3</sup>  
next generation 3D nanodevice simulator

Opis interesującej nas struktury wykonuje się w pliku wejściowym, w którym definiuje się nie tylko jej geometrię oraz materiały budujące strukturę, ale również temperaturę, naprężenia, opcjonalnie napięcie i domieszkowanie, obszar obliczeń kwantowych oraz specyfikację żądanych wyników. Rezultaty symulacji za pomocą *nextnano*<sup>3</sup> dostarczają strukturę pasmową, poziom Fermiego, naprężenia, gęstości elektronów i dziur, potencjał elektrostatyczny, prąd, funkcje falowe, wartości własne, energie przejść czy współczynnik absorpcji i są zapisane w szeregu plików output'owych.

Wyniki modelowania struktur w przedstawionej rozprawie zostały otrzymane dwiema metodami:

- (a) klasycznie w oparciu o model Thomasa-Fermiego łączący gęstość nośników z potencjałem elektrostatycznym,
- (b) poprzez rozwiązanie problemu 'Schrödinger + Poisson, gdzie struktura elektronowa opisana jest wielopasmowym modelem  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ .



Rysunek 1.5: Schemat działania pakietu numerycznego *nextnano*<sup>3</sup>.

Zatem wypiszmy wspomniane podstawowe równania używane do opisu półprzewodnikowej struktury dwuwymiarowej, jednorodnej w kierunkach  $x$ ,  $y$  i o wielkościach fizycznych zmieniających się w tak zwanym kierunku wzrostu, tutaj  $z$ :

- równanie Poissona (dla zagadnienia jednowymiarowego)

$$-\text{div}[\varepsilon(z)\text{grad}\Phi(z)] = 4\pi e[-n(z) + p(z) + N_D^+(z) - N_A^-(z)], \quad (1.1)$$

gdzie  $n(z)$ ,  $p(z)$  to odpowiednio gęstość elektronów oraz dziur, a  $N_D^+(z)$ ,  $N_A^-(z)$  gęstości zjonizowanych donorów i akceptorów opisane następująco:

$$N_D^+(z) = \frac{N_D(z)}{1 + g_D e^{(E_{F_n}(z) - E_D)/k_B T}}, \quad (1.2)$$

$$N_A^-(z) = \frac{N_A(z)}{1 + g_A e^{(E_{F_p}(z) - E_A)/k_B T}}. \quad (1.3)$$

W powyższych dwóch formułach  $N_D$  oraz  $N_A$  symbolizują gęstość donorów i akceptorów,  $E_D$  i  $E_A$  to energie jonizacji donorów i akceptorów, natomiast  $g_D$  i  $g_A$  oznaczają współczynniki degeneracji odpowiednich poziomów energetycznych,  $E_{F_n}(z)$ ,  $(E_{F_p}(z))$  kwazi-poziomy Fermiego dla niejednorodnych struktur.

- równania ciągłości prądu dla elektronów oraz dziur

$$\nabla \vec{J}_n - q \frac{\partial n}{\partial t} = qR, \quad (1.4)$$

$$\nabla \vec{J}_p - q \frac{\partial p}{\partial t} = -qR, \quad (1.5)$$

- relacje transportowe:

$$\vec{J}_n = qn \mu_n \vec{E}_n + qD_n \nabla n, \quad (1.6)$$

$$\vec{J}_p = qp \mu_p \vec{E}_p - qD_p \nabla p, \quad (1.7)$$

- równanie Schrödingera

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi_n(\vec{r}) = E_n \Psi_n(\vec{r}), \quad (1.8)$$

gdzie oznaczono:

$\Phi(z)$ - potencjał elektrostatyczny,

$J_n$ ,  $J_p$ - gęstość prądu elektronowego, dziurowego,

$q$ - ładunek jednostkowy,

$\mu_p$ ,  $\mu_e$ - ruchliwość dziury, elektronu;  $\mu_p = \frac{q\tau_p}{m_p^*}$ ,  $\mu_e = \frac{q\tau_p}{m_e^*}$ ,  $\tau$ -czas relaksacji,  $m^*$ - odpowiednie masy efektywne,

$R$ - szybkość rekombinacji,

$D_n$ ,  $D_p$ - współczynniki dyfuzji nośników,

$\Psi_n(\vec{r})$ - funkcja falowa nośnika,

$V(\vec{r})$ - potencjał nośników w heterostrukturze,

$E_n$ - energia układu.

Gęstości nośników w przybliżeniu Thomasa-Fermiego dla przypadku jednowymiarowego można wyznaczyć zgodnie z formułą:

dla dziur:

$$p(z) = N_v(T) F_{1/2} \left( \frac{E_v(z) - e\Phi(z) - E_{F_v}(z)}{kT} \right), \quad (1.9)$$



a dla elektronów:

$$n(z) = N_c(T) F_{1/2} \left( \frac{-E_c(z) + e\Phi(z) E_{F_c}(z)}{kT} \right), \quad (1.10)$$

przy czym  $F_{1/2}$  to całka Fermiego, a  $N_v(T)$  oraz  $N_c(T)$  są zdefiniowane:

$$N_l = 2 \left( \frac{m_l^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad l = v, c, \quad i = h, e. \quad (1.11)$$

Powyższy opis elektronowych i dziurowych gęstości dotyczy zarówno nośników biorących udział w transporcie ładunku oraz zlokalizowanych w studniach kwantowych. W obszarach, gdzie efekty kwantowo-mechaniczne mają charakter dominujący i prowadzą do powstania zlokalizowanych stanów elektronowych, ich opis oparty jest na metodzie masy efektywnej, czy jej uogólnieniu, metodzie  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ .

W metodzie  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  dla heterostruktur funkcję falową stanów zlokalizowanych (oznaczonych indeksem  $\gamma$ ) można przedstawić w postaci spinora o  $N_{band}$  składowych:

$$F_\gamma(x, y, z) = \sum_{i=1}^{N_{band}} V_i \chi_{i\gamma}(z) e^{i\vec{k}_\perp \vec{r}_\perp} u_i(x, y, z), \quad (1.12)$$

gdzie:  $N_{band}$  to liczba uwzględnionych pasm,  $i$ - numer pasma,  $V_i$  to spinor jednostkowy o wymiarze  $N_{band}$  i o  $i$ -tej składowej równej 1 i innych składowych równych zero,  $\chi_{i\gamma}(z)$ - funkcja envelope,  $\vec{k}_\perp = (k_x, k_y)$ ,  $\vec{r}_\perp = (x, y)$ ,  $u_i$ - periodyczna część funkcji Blocha dla pasma 'i' i punktu  $k$  odpowiadającego minimum pasma.

Dla typowych struktur półprzewodnikowych uwzględnia się głównie tylko pasma walencyjne typu 'p' oraz pasma przewodnictwa typu 's', oznaczając funkcje  $u_i$  w sposób opisujący ich chemiczny charakter jak następuje:  $u_1 = |s \uparrow\rangle$ ,  $u_2 = |s \downarrow\rangle$ ,  $u_3 = |p_x \uparrow\rangle$ ,  $u_4 = |p_x \downarrow\rangle$ ,  $u_5 = |p_y \uparrow\rangle$ ,  $u_6 = |p_y \downarrow\rangle$ ,  $u_7 = |p_z \uparrow\rangle$ ,  $u_8 = |p_z \downarrow\rangle$ , gdzie  $\uparrow\downarrow$  oznacza kierunek spinu. Dokładny opis metody  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  dla heterostruktur zostanie przedstawiony w rozdziale 2. Teraz tylko nadmienimy, że znajomość stanów  $F_\gamma$  pozwala na wyznaczenie gęstości nośników w studni kwantowej.

Rozwiązanie równania Poissona wymaga nałożenia odpowiednich warunków brzegowych na krańcach heterostruktury. Najczęściej stosowane są warunki Dirichleta i von Neumanna. Samouzgodnione rozwiązanie układu równań Schrödingera-Poisson jest jednoznacznie określone przez potencjał oraz kwazi-poziomy Fermiego. Gęstość ładunków dla danego napięcia wyznaczana jest przy założeniu, iż znajdują się one w lokalnej równowadze charakteryzowanej przez odpowiedni kwazi poziom oraz mogą być opisane statystyką Fermiego-Dirraca.

Po zdefiniowaniu struktury układu, w programie *nextnano*<sup>3</sup> wykonywane są obliczenia wstępne. W pierwszym kroku wyznaczany jest tensor odkształceń poprzez minimalizację naprężeń w oparciu o makroskopową teorię elastyczności. Następnie wyznaczane są ładunki piezo- oraz pyro-elektryczne (te ostatnie występują w przypadku wurcytowych materiałów). Kolejno obliczana jest struktura elektronowa w ramach modelu  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ . Równanie Poissona, równania prądowe oraz równanie Schrödingera są rozwiązywane w sposób samouzgodniony. Na samym końcu wyznaczane są elementy macierzowe przejść wewnątrz oraz międzypasmowych.

Jak zostało wspomniane, pakiet numeryczny *nextnano*<sup>3</sup> pozwala zarówno na obliczenia klasyczne jak i przy zastosowaniu metody  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , niemniej jednak modelowanie układów z modulowaną magnetyzacją wymaga dołączenia oddziaływania wymiennego p-d. Stworzenie schematu obliczeniowego dla heterostruktur wykazujących lokalny magnetyzm stanowiło główny cel niniejszej rozprawy.

### 1.3 Cele pracy oraz jej ogólny zarys

Prezentowana rozprawa doktorska została poświęcona teoretycznej analizie oraz modelowaniu układów półprzewodnikowych opartych o materiały III-V (głównie związki GaAs, AlGaAs, AlAs) z modulowaną magnetyzacją. Głównym celem przedstawionej rozprawy było opracowanie teorii oraz schematu obliczeniowego pozwalającego na jak najbardziej realistyczne modelowanie wybranych heterostruktur począwszy od pojedynczych studni kwantowych po skomplikowane układy struktur FET, supersieci czy wielostudnie. Rachunki zostały wykonane używając rozszerzonego pakietu numerycznego *nextnano*<sup>3</sup>.

#### Cele przedstawionej rozprawy obejmowały:

- i. wprowadzenie do istniejącego pakietu *nextnano*<sup>3</sup> Hamiltonianu oddziaływania wymiennego p-d,
- ii. zaimplementowanie w tymże pakiecie ścisłego podejścia Burta-Foremana w metodzie  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  dla struktur niejednorodnych,
- iii. wbudowanie do kodu możliwości obliczania struktury supersieci półprzewodnikowych.
- iv. przeprowadzenie modelowania heterostruktur z modulowaną magnetyzacją oraz weryfikacja wprowadzonych udoskonaleń kodu *nextnano*<sup>3</sup> na przykładzie standardowych heterostruktur.

#### Niniejsza praca doktorska składa się zasadniczo z pięciu rozdziałów:

ROZDZIAŁ I zawiera krótkie wprowadzenie do tematu rozprawy oraz jej cele.

ROZDZIAŁ II obejmuje pięć podrozdziałów i opisuje metody stosowane do opisu struktur półprzewodnikowych analizowanych w przedstawionej pracy. Przedstawiona została w nim metoda  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , opisano Hamiltonian  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  dla struktur jednorodnych oraz niejednorodnych, a także niesymetryzowany Hamiltonian Burta-Foremana. Rozdział II zawiera także podrozdział ukazujący metody opisu materiałów z domieszką magnetyczną, w których występuje oddziaływanie wymienne p-d. Na końcu przybliżono pojęcie supersieci półprzewodnikowej.

ROZDZIAŁ III przedstawia wyniki dla struktur z warstwą rozrzedzonego półprzewodnika magnetycznego (Ga,Mn)As i jest zbudowany z 4 podrozdziałów. Przedstawiono w nim realistyczny opis struktur FET z kanałem (Ga,Mn)As, w których istnieje możliwość manipulacji temperaturą Curie poprzez zewnętrzne pole elektryczne, a także przeprowadzono obliczenia struktury elektronowej studni kwantowych oraz supersieci z warstwą DMS.

ROZDZIAŁ IV składa się z 3 podrozdziałów i zaprezentowano w nim zastosowanie rozszerzeń opracowanych i wprowadzonych do programu obliczeniowego *nextnano*<sup>3</sup>, polegających na zaimplementowaniu teorii  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  Burta-Foremana oraz możliwości obliczeń dla supersieci.

ROZDZIAŁ V stanowi podsumowanie całej pracy.

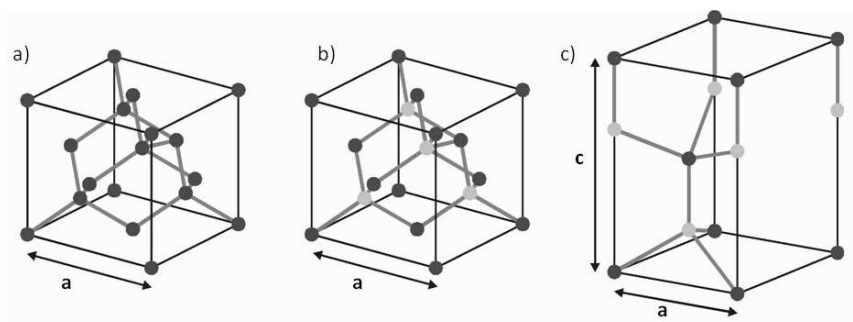


## Rozdział 2

# METODY TEORETYCZNE

W niniejszym rozdziale przedstawimy metody stosowane do modelowania struktur półprzewodnikowych rozważanych w tej pracy. Przedstawimy ogólny zarys metod teoretycznych stosowanych dotychczas w pakiecie *nextnano*<sup>3</sup> oraz przybliżymy metody teoretyczne zaimplementowane do pakietu *nextnano*<sup>3</sup> na potrzeby modelowanych w rozprawie struktur. Nasz opis zaczynamy od ogólnych uwag poświęconych modelowaniu struktur krystalicznych.

Większość z pośród ciał stałych ma budowę krystaliczną. Oznacza to, że atomy z których się składają ustawione są w określonym porządku. Układ ten daje się opisać przez podanie własności symetrii. Symetrię kryształu definiuje się poprzez podanie operacji symetrii przekształcających ten kryształ sam w siebie. Przekształceniami symetrii są translacje, obroty, inwersja, obroty inwersyjne i płaszczyzny odbicia.



Rysunek 2.1: Najbardziej popularne rodzaje struktur krystalicznych dla półprzewodników typu: a) diamentu (krzem, german), b) blendy cynkowej (*GaAs*, *AlAs*), c) wurcytu (*GaN*, *AlN*).

Podstawową cechą kryształu jest regularność i powtarzalność jego budowy, co powoduje niezmienniczość ze względu na przekształcenie translacji. Kryształ idealny zbudowany jest ze zbioru uporządkowanych atomów w sieci krystalicznej dającej się opisać trzema podstawowymi wektorami translacji  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  w ten sposób, iż układ atomów nie zmienia się ze względu na punkt obserwacji. Nie jest ważne czy 'patrzmy' na kryształ z punktu opisanego wektorem  $\vec{r}$ , czy

innego punktu opisanego wektorem  $\vec{r}'$ :

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}, \quad (2.1)$$

gdzie:

$n_1, n_2, n_3$ - dowolne liczby całkowite.

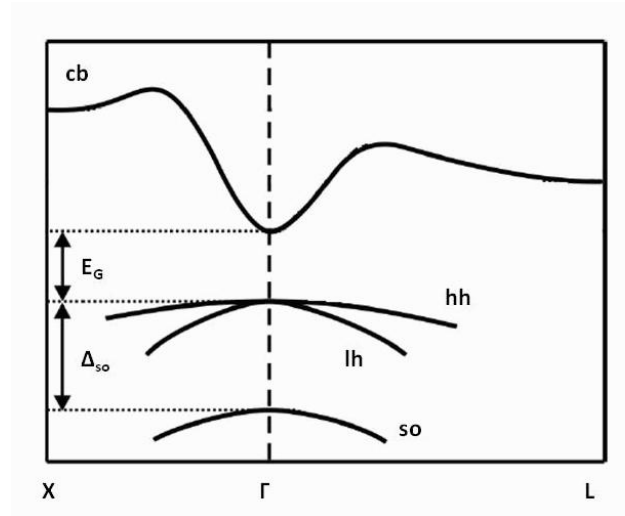
Jednostką budującą kryształ może być pojedynczy atom lub grupa atomów. Równoległościan zbudowany na wektorach bazowych nazywa się prymitywną komórką elementarną. Wektory bazowe sieci muszą być liniowo niezależne oraz dobrane tak, aby dla ustalonego kierunku translacji w sieci krystalicznej miały możliwie najmniejsze długości.

Wyznaczanie stanów własnych, czy poziomów energetycznych struktur krystalicznych nawet z zastosowanie metod przybliżonych jest niezwykle trudnym zadaniem z powodu dużej liczby atomów budujących kryształ, które należałoby uwzględnić w obliczeniach. Na szczęście struktura krystaliczna ciał stałych charakteryzuje się symetrią translacyjną, która w znaczny sposób upraszcza problem opisu takich obiektów. Konsekwencją periodycznej struktury półprzewodników jest układ stanów elektronowych w paśmie, który wpływa w znaczący sposób na właściwości badanych materiałów. W tej części pracy zostanie przedstawiona metoda  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , która pozwala na wyznaczanie struktury elektronowej materiałów oraz niejednorodnych układów półprzewodnikowych. Należy zaznaczyć, iż w przypadku układów niejednorodnych potrzebne jest specjalne podejście do metody  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  uwzględniające różnice w strukturze elektronowej elementów budujących badany system. Rozdział zawiera również opis Hamiltonianu zsymetryzowanego Luttingera-Kohna oraz niesymetryzowanego Hamiltonianu Burt-Formana, wprowadza pojęcie supersieci półprzewodnikowej, a także omawia wprowadzenie oddziaływania wymiennego p-d do Hamiltonianu  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ .

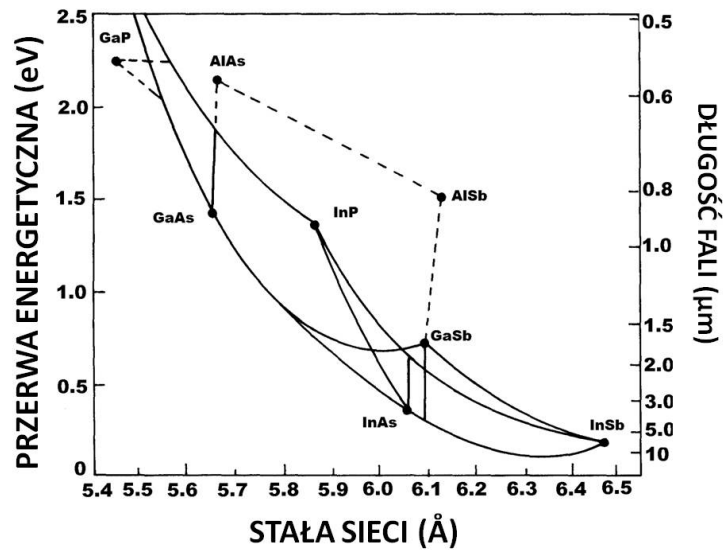
## 2.1 Metoda $\vec{k} \cdot \vec{p}$

Obliczanie struktury elektronowej znanych półprzewodników takich jak GaAs, InP czy Si wymaga więcej wysiłku w przypadku pasma walencyjnego niż pasma przewodnictwa. Wynika to z charakteru tych pasm, tzn. stany elektronowe są przede wszystkim typu s (oznacza to, iż mikroskopowa funkcja Blocha ma symetrię orbitalu atomowego s), natomiast dziurowe głównie typu p. Do opisu skomplikowanej struktury pasma walencyjnego używana jest metoda masy efektywnej  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , która dla dziur została wyprowadzona przez J. M. Luttingera i W. Kohna [37].

Metoda  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  wykorzystuje fakt, iż właściwości materiałów półprzewodnikowych zależą przede wszystkim od zachowania (kształtu) oraz położenia minimum i maksimum pasma przewodnictwa oraz pasma walencyjnego. Nie jest więc potrzebna dokładna wiedza o całej strukturze pasmowej badanego półprzewodnika czy struktury półprzewodnikowej. Równanie  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  może zostać wyprowadzone z jednoelektronowego równania Schrödingera (dzięki zastosowaniu przybliżenia pola średniego (MFA) następuje uproszczenie problemu opisu struktury



Rysunek 2.2: Schematyczne przedstawienie pasm w półprzewodniku z prostą przerwą wzbronioną. Pasma ciężkich oraz lekkich dziur (hh i lh) są zdegenerowane w punkcie  $\Gamma$ , podczas gdy pasmo split-off jest przesunięte w dół o energię  $\Delta_{so}$ .



Rysunek 2.3: Wartości stałej sieci oraz przerwy energetycznej dla wybranych materiałów o strukturze blendy cynkowej.

półprzewodnika objętościowego- zamiast Hamiltonianu uwzględniającego oddziaływanie między wszystkimi jądrami i elektronami stosuje się Hamiltonian dla jednej cząstki (elektronu) znajdującej się w periodycznym kryształce):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2 + V(\vec{r})\right)\Psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = E_n(\vec{k})\Psi_n(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.2)$$

gdzie  $V(\vec{r})$  jest periodycznym potencjałem kryształu,  $\vec{k}$  wektorem falowym, a  $n$  liczbą kwan-

ową okreslającą stan elektronu  $\Psi_n(\vec{k}, \vec{r})$  oraz jego energię  $E_n(\vec{k})$ . Równanie Schrödingera z potencjałem periodycznym ma rozwiązanie w postaci funkcji Blocha:

$$\Psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (2.3)$$

gdy  $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  są funkcjami periodycznymi z tą samą okresowością jak  $V(\vec{r})$ , a  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  to fala płaska. Wstawienie tego rozwiązania do równania Schrödingera oraz skorzystanie z poniższych zależności (opuszczamy indeksy  $n, \vec{k}$  przy funkcji falowej dla uproszczenia):

$$\nabla\Psi(\vec{r}) = i\vec{k}\Psi(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\nabla u_{n,\vec{k}}(\vec{r}),$$

$$\nabla^2\Psi(\vec{r}) = -\vec{k}^2\Psi(\vec{r}) + 2i\vec{k}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\nabla u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\nabla^2 u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}(-\vec{k}^2 + 2i\vec{k}\cdot\nabla + \nabla^2)u_{n,\vec{k}}(\vec{r}),$$

daje:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2 + \left(\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m_0}\right) - i\frac{\hbar^2}{m_0}\vec{k}\cdot\nabla + V(\vec{r})\right]u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k})u_{n,\vec{k}}(\vec{r}),$$

co po uporządkowaniu i użyciu zależności  $-i\hbar\nabla = \vec{p}$  prowadzi do równania:

$$\left[\frac{p^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0}\vec{k}\cdot\vec{p} + V(\vec{r})\right]u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \left[E_n(\vec{k}) - \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m_0}\right]u_{n,\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.4)$$

Metoda  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  służy do analizy struktury elektronowej półprzewodników i struktur półprzewodnikowych w bliskiej okolicy wybranego punktu  $\vec{k}_0$ . Wykorzystuje ona fakt, iż nośniki w półprzewodnikach zazwyczaj okupują obszary bliskie ekstremum pasma walencyjnego i przewodnictwa, dlatego można się ograniczyć do relacji dyspersyjnych w okolicach punktu  $\vec{k}$  odpowiadającego ekstremum pasm. Wybierając jeden taki punkt  $\vec{k}_0$  w przestrzeni  $\vec{k}$  możliwe jest rozwinięcie funkcji falowej wokół niego:

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{n'} c_{n'}(\vec{k} - \vec{k}_0)u_{n',\vec{k}_0}(\vec{r}), \quad (2.5)$$

( $c_{n'}$ - współczynniki do wyznaczenia,  $u_{n',\vec{k}_0}$  - amplituda Blocha o ustalonym wektorze falowym).

Dla uproszczenia wprowadzimy Hamiltonian:

$$H_{\vec{k}_0} = \frac{p^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0}\vec{k}_0\cdot\vec{p} + \frac{\hbar^2\vec{k}_0^2}{2m_0} + V(\vec{r}), \quad (2.6)$$

działający na periodyczną część funkcji Blocha w punkcie  $\vec{k}_0$ . W tej metodzie zakładamy, iż:

$$H_1(\vec{k}) = \frac{\hbar}{m_0}(\vec{k} - \vec{k}_0)\cdot\vec{p} + \frac{\hbar^2(\vec{k}^2 - \vec{k}_0^2)}{2m_0} \quad (2.7)$$

jest niewielkim zaburzeniem wyjściowego Hamiltonianu określonego w równaniu 2.4.

Przyjmujemy, iż znane są rozwiązania dla  $\vec{k} = \vec{k}_0$ :

$$H_{\vec{k}_0} u_{n,\vec{k}_0} = E_n(\vec{k}_0)u_{n,\vec{k}_0}. \quad (2.8)$$



Funkcje  $u_{n,\vec{k}_0}$  tworzą kompletny zbiór funkcji ortogonalnych, natomiast  $E_n(\vec{k}_0)$  to energia  $n$ -tego pasma w punkcie  $\vec{k} = \vec{k}_0$ .

Ostatecznie, korzystając z powyższych zależności, równanie Schrödingera przyjmie postać:

$$\{H_{\vec{k}_0} + \frac{\hbar}{m_0}(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2}{2m_0}(k^2 - k_0^2)\}u_{n,\vec{k}} = E_n(\vec{k})u_{n,\vec{k}} \quad (2.9)$$

oraz wstawiając rozwinięcie  $u_{n,\vec{k}}$ :

$$\left[ H_{\vec{k}_0} + \frac{\hbar}{m_0}(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \hat{p} + \frac{\hbar^2}{2m_0}(k^2 - k_0^2) \right] \sum_{n'} c_{n'} u_{n',\vec{k}_0} = \sum_{n'} c_{n'} E_n(\vec{k}) u_{n',\vec{k}_0}. \quad (2.10)$$

Po przemnożeniu powyższego równania przez  $u_{n,\vec{k}_0}^*$  oraz scałkowaniu po całej przestrzeni, otrzymujemy wyniki dla poszczególnych jego członów:

$$\sum_{n'} \int u_{n,\vec{k}_0}^*(\vec{r}) E_{n'}(\vec{k}_0) u_{n',\vec{k}_0}(\vec{r}) c_{n'} d^3r = \sum_{n'} \delta_{nn'} E_{n'} c_{n'} = E_n(\vec{k}_0) c_n, \quad (2.11)$$

$$\sum_{n'} \frac{\hbar}{m_0} \int u_{n,\vec{k}_0}^*(\vec{r}) (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \hat{p} u_{n',\vec{k}_0}(\vec{r}) c_{n'} d^3r = \sum_{n'} \frac{\hbar}{m_0} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p}_{nn'} c_{n'}, \quad (2.12)$$

(przy  $\vec{p}_{nn'} \equiv \int u_{n,\vec{k}_0}^*(\vec{r}) \hat{p} u_{n',\vec{k}_0}(\vec{r}) d^3r$ )

$$\sum_{n'} \int \frac{\hbar^2}{2m_0} (k^2 - k_0^2) u_{n,\vec{k}_0}^*(\vec{r}) c_{n'} u_{n',\vec{k}_0}(\vec{r}) d^3r = \sum_{n'} \frac{\hbar^2}{2m_0} c_{n'} (k^2 - k_0^2) \delta_{n,n'} = \frac{\hbar^2}{2m_0} c_n (k^2 - k_0^2), \quad (2.13)$$

$$\sum_{n'} c_{n'} \int E_n(\vec{k}) u_{n,\vec{k}_0}^*(\vec{r}) u_{n',\vec{k}_0}(\vec{r}) d^3r = E_n(\vec{k}) c_n. \quad (2.14)$$

Korzystając z wyliczonych zależności możemy napisać równanie własne na współczynniki  $c_{n'}$ :

$$E_n(\vec{k}_0) c_n + \frac{\hbar^2}{2m_0} (k^2 - k_0^2) c_n + \sum_{n'} \frac{\hbar}{m_0} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p}_{n,n'} c_{n'} = E_n(\vec{k}) c_n. \quad (2.15)$$

Warto zauważyć, że jedynym pozadiagonalnym elementem w równaniu (2.15) jest człon zawierający iloczyn  $(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p}_{n,n'}$ . Element macierzowy operatora pędu  $\vec{p}_{n,n'}$  opisuje oddziaływanie pomiędzy pasmami. Formalnie układ równań (2.15) jest układem nieskończonym, podobnie jak nieskończona jest liczba pasm w półprzewodniku. Rozwiązując ten układ można ograniczyć się do znalezienia energii oraz funkcji falowych jednego lub kilku leżących blisko siebie pasm.

Szukając rozwiązań blisko punktu  $\vec{k}_0$ , możemy założyć, że w poprawce zerowego rzędu człon pozadiagonalny zostanie zaniedbany. Otrzymujemy wtedy energie w punkcie  $\vec{k}$  blisko  $\vec{k}_0$ :

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_0} (k^2 - k_0^2). \quad (2.16)$$

Rozwiązanie równania Schrödingera metodą  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  wymaga zbudowania skończonego wymiarowego Hamiltonianu dla rozpatrywanych pasm. W tym celu pasma dzielone są na dwie grupy: w pierwszej znajdują się pasma umiejscowione blisko poziomu Fermiego  $E_F$ , drugą stanowią

wszystkie pozostałe pasma. Zakładamy, iż niediagonalny człon  $(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p}_{n,n'}$  w sposób słaby sprzęża pasma pomiędzy tymi dwoma grupami i może być traktowany jako zaburzenie. W ten sposób nieskończony Hamiltonian zostaje zredukowany do macierzy o skończonych wymiarach  $H_{\mu\nu}^{\vec{k}\cdot\vec{p}}$ . Indeksy  $\mu, \nu$  numerują pasma z pierwszej grupy, to znaczy pasma leżące blisko poziomu Fermiego. Wypisany powyżej Hamiltonian wiąże ze sobą wszystkie wybrane pasma energetyczne za pomocą elementów macierzowych  $\vec{p}_{n,n'}$ . Są często wykorzystywane jako parametry dopasowania do wyników uzyskanych eksperymentalnie. Ponadto część tych elementów macierzowych znika z powodu symetrii.

Metoda  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  pozwala na uwzględnienie zjawisk ważnych przy projektowaniu i wytwarzaniu heterostruktur półprzewodnikowych: m.in. efektów związanych z oddziaływaniem spin-orbita czy naprężeniami, które powodują rozszczepienie niektórych zdegenerowanych pasm, zmieniają szerokość przerwy wzbronionej, czy modyfikują strukturę pasma walencyjnego.

W zależności od ilości pasm branych pod uwagę w obliczeniach otrzymuje się różne wersje metody  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  dla pasma przewodnictwa oraz walencyjnego. Najbardziej powszechne są:

- model  $6 \times 6 \vec{k}\cdot\vec{p} \rightarrow$  opisujący podwójnie zdegenerowane pasma ciężkich i lekkich dziur oraz pasmo split-off,
- model  $8 \times 8 \vec{k}\cdot\vec{p} \rightarrow$  to wersja  $6 \times 6 \vec{k}\cdot\vec{p}$  rozszerzona o podwójnie zdegenerowane spinowo pasmo przewodnictwa,
- model  $14 \times 14 \vec{k}\cdot\vec{p} \rightarrow$  rozszerzona o kolejne podpasma pasma przewodnictwa wersja  $8 \times 8 \vec{k}\cdot\vec{p}$ .

W przedstawionej rozprawie wykorzystywane były modele  $6 \times 6 \vec{k}\cdot\vec{p}$  oraz  $8 \times 8 \vec{k}\cdot\vec{p}$  przy obliczeniach dla struktur zawierających materiały typu blenda cynkowa jak i materiały o strukturze wurcytu. Metoda  $6 \times 6 \vec{k}\cdot\vec{p}$  została rozszerzona o część opisującą oddziaływanie wymienne p-d. Dodatkowo pakiet *nextnano*<sup>3</sup> został zmodyfikowany w celu zaimplementowania niesymetryzowanego Hamiltonianu Burta-Foremana.

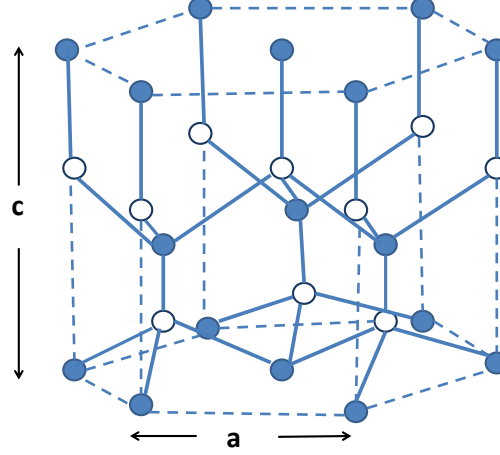
## 2.2 Definicja Hamiltonianu $\vec{k}\cdot\vec{p}$

Definicję Hamiltonianu  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  rozpoczniemy od przypadku struktur wurcytowych. Hamiltonian  $\vec{k}\cdot\vec{p}$  dla struktury blendy cynkowej jest szczególnym przypadkiem Hamiltonianu 'wurcytowego'.

### 2.2.1 Hamiltonian $\vec{k}\cdot\vec{p}$ dla materiałów wurcytowych objętościowych

Kryształy wurcytowe posiadają heksagonalną strukturę gęstego upakowania (rys. 2.4), a przykładami tego typu materiałów są m.in. GaN, InN, AlN. Pierwsze badania kryształów o strukturze wurcytu przeprowadzone zostały pod koniec lat pięćdziesiątych zeszłego wieku [38],[39],[40]. W tych półprzewodnikach występuje polaryzacja spontaniczna wynikająca z

braku symetrii inwersyjnej w strukturze oraz polaryzacja piezoelektryczna będącą skutkiem niedopasowania stałych sieci studni i barier w konstruowanych heterozłączach. Półprzewodniki



Rysunek 2.4: *Kryształ wurcytowy zawierający dwie heksagonalne, przenikające się podsieci przesunięte wobec siebie wzdłuż osi  $c$  (0001) o  $5/8 c$ .*

wurcytowe, jak wspomniane AlN, GaN, InN (jak również ich stopy), stosowane są obecnie jako podstawowe materiały w optoelektronice (lasery półprzewodnikowe, diody LED (niebieskie, zielone, fioletowe)). Z tego powodu wiele prac zostało poświęconych strukturom opartym na tych materiałach [41],[42], [43], [44].

Materiały półprzewodnikowe wurcytowe są głównie materiałami szeroko przerwowymi z prostą przerwą energetyczną w punkcie  $\Gamma$ . Istnienie zarówno oddziaływania pola krystalicznego oraz oddziaływania spin-orbita prowadzi do skomplikowanej struktury pasma walencyjnego składającego się z trzech pasm podwójnie zdegenerowanych w punkcie  $\Gamma$ . Kompletny Hamiltonian  $8 \times 8 \vec{k} \cdot \vec{p}$  jest symbolicznie zapisaną (ponieważ wymiary macierzy są różne) sumą następujących macierzy:

$$H_{\vec{k}, \vec{p}, tot}^{8 \times 8} = H_{\vec{k}, \vec{p}} + H_{so} + H_{strain} + H_{crys}, \quad (2.17)$$

gdzie macierz  $H_{\vec{k}, \vec{p}}$  dla struktur wurcytowych w bazie  $(s \uparrow, s \downarrow, x \uparrow, y \uparrow, z \uparrow, x \downarrow, y \downarrow, z \downarrow)$  jest zdefiniowana:

	$s \uparrow \quad s \downarrow$	$x \uparrow \quad y \uparrow \quad z \uparrow \quad x \downarrow \quad y \downarrow \quad z \downarrow$
$s \uparrow$	$H_{cc}$	$H_{cv}$
$s \downarrow$		
$x \uparrow$	$H_{cv}^T$	$H_{vv}$ 0
$y \uparrow$		
$z \uparrow$		
$x \downarrow$		0 $H_{vv}$
$y \downarrow$		
$z \downarrow$		

Część  $H_{vv}$  Hamiltonianu opisuje wyłącznie pasma walencyjne (dziurowe: ciężkie, lekkie dziury oraz podpasmo split-off) i może być wyrażona za pomocą stałych  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $N_1$ ,  $N_2$  w następujący sposób:

$$H_{vv} = \begin{pmatrix} L_1 k_x^2 + M_1 k_y^2 + M_2 k_z^2 & N_1 k_x k_y & N_2 k_x k_z \\ N_1 k_x k_y & M_1 k_x^2 + L_1 k_y^2 + M_2 k_z^2 & N_2 k_y k_z \\ N_2 k_x k_z & N_2 k_y k_z & M_3(k_x^2 + k_y^2) + L_2 k_z^2 \end{pmatrix}. \quad (2.18)$$

Kwadratowa podmacierz  $H_{cc}$  o wymiarze  $2 \times 2$  opisująca charakter dwóch podpasm elektronowych ma postać:

$$H_{cc} = \begin{pmatrix} H_{cc\uparrow} & 0 \\ 0 & H_{cc\downarrow} \end{pmatrix}, \quad (2.19)$$

przy:

$$H_{cc\uparrow} = H_{cc\downarrow} = \frac{\hbar^2}{2m_0} s_2 (k_x^2 k_y^2) + \frac{\hbar^2}{2m_0} s_1 k_z^2 = \frac{\hbar^2}{2m_0} s_2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) + \frac{\hbar^2}{2m_0} (s_1 - s_2) k_z^2, \quad (2.20)$$

natomiast oddziaływanie pomiędzy pasmem walencyjnych i przewodnictwa opisuje macierz  $H_{cv}$  o wymiarze  $6 \times 2$ :

$$H_{cv} = \begin{pmatrix} H_{cv}^{sx} & H_{cv}^{sy} & H_{cv}^{sz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{cv}^{sx} & H_{cv}^{sy} & H_{cv}^{sz} \end{pmatrix}, \quad (2.21)$$

gdzie elementy  $H_{cv}^{sx}$ ,  $H_{cv}^{sy}$  oraz  $H_{cv}^{sz}$  przyjmują wartości:

$$\begin{aligned} H_{cv}^{sx} &= B_1 k_y k_z + i P_2 k_x, \\ H_{cv}^{sy} &= B_2 k_x k_z + i P_2 k_y, \\ H_{cv}^{sz} &= B_3 k_x k_y + i P_1 k_z. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Należy pamiętać, iż definicje parametrów  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $N_1$ ,  $N_2$  wymagają, aby oś  $z$  odpowiadała heksagonalnemu kierunkowi w kryształach. Ponieważ w przypadku materiałów wurcytowych takich jak GaN, czy InN w teorii  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  zazwyczaj używa się parametrów  $A_1$ ,  $A_2$ ,

$\dots, A_6$  zamiast wykorzystanych w tej pracy  $L_1, L_2, \dots, N_2$  poniżej zostały wypisane formuły łączące te dwa zestawy parametrów:

$$\begin{aligned}
 L_1 &= N_1 + M_1 = \frac{\hbar^2}{2m_0}(A_5 + A_4 + A_2 - 1), \\
 L_2 &= \frac{\hbar^2}{2m_0}(A_1 - 1), \\
 M_1 &= \frac{\hbar^2}{2m_0}(A_4 + A_2 - A_5 - 1), \\
 M_2 &= \frac{\hbar^2}{2m_0}(A_1 + A_3 - 1), \\
 M_3 &= \frac{\hbar^2}{2m_0}(A_2 - 1), \\
 N_1 &= \frac{\hbar^2}{2m_0}2A_5, \\
 N_2 &= \frac{\hbar^2}{2m_0}\sqrt{2}A_5.
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

Funkcje falowe dla trzech najwyższych pasm dziurowych mają charakter orbitali p i są trzykrotnie zdegenerowane w punkcie  $\Gamma$ . Rozszczepienie zdegenerowanych poziomów energetycznych może być spowodowane sprzężeniem spin-orbita, czyli oddziaływaniem spinu elektronu z jego momentem orbitalnym. Zwykle rozszczepienie to jest dość niewielkie w porównaniu z przerwą energetyczną, czy szerokością pasm, dlatego bywa zaniedbywane w pierwszym przybliżeniu. Jednakże w przypadku półprzewodników wąskoprzerwowych, zawierających atomy o dużej liczbie porządkowej w układzie Mendelegiewa, rozszczepienie spowodowane sprzężeniem spin-orbita porównywalne jest do ich przerwy energetycznej.

Uwzględnienie w obliczeniach oddziaływania spin-orbita wymaga dodania do Hamiltonianu poprawki w postaci:

$$\hat{H}_{so} = \frac{\hbar}{4m^2c^2}\hat{\sigma}(\vec{\nabla}V \times \vec{p}), \tag{2.24}$$

gdzie:  $\hat{\sigma}$  to operator spinu wyrażany za pomocą macierzy Pauliego:

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}.$$

Człon Hamiltonianu opisujący oddziaływanie spin-orbita dla małych  $\vec{k}$  ( $\frac{\hbar}{4m^2c^2}(\hat{\sigma} \times \vec{\nabla}V)\vec{k}$ ) może zostać pominięty w porównaniu z  $\frac{\hbar}{4m^2c^2}(\hat{\sigma} \times \vec{\nabla}V)\hat{p}$ . Gradient potencjału występujący w tym wyrażeniu ma znaczenie tam, gdzie  $V(\vec{r})$  zmienia się szybko (czyli w pobliżu atomów w sieci kryształowej). Hamiltonian opisujący oddziaływanie spin-orbita w bazie  $(x \uparrow, y \uparrow, z \uparrow, x \downarrow, y \downarrow, z \downarrow)$  [jest to baza wybrana tak, iż dla  $\alpha = x, y, z$  funkcje  $u_{\alpha, \vec{k}_0}(\vec{r})$  transformują się

względem odpowiedniej grupy punktowej punktu  $\vec{k}_0$ ] przyjmuje następującą postać:

$$\begin{pmatrix} 0 & -i\Delta_2 & 0 & 0 & 0 & \Delta_3 \\ i\Delta_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & i\Delta_3 \\ 0 & 0 & 0 & -\Delta_3 & i\Delta_3 & 0 \\ 0 & 0 & -\Delta_3 & 0 & -i\Delta_2 & 0 \\ 0 & 0 & -i\Delta_3 & -i\Delta_2 & 0 & 0 \\ \Delta_3 & i\Delta_3 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

Liniowe kombinacje stanów ( $x \uparrow, y \uparrow, z \uparrow, x \downarrow, y \downarrow, z \downarrow$ ) diagonalizujące Hamiltonian  $H_{so}$  są następujące:

$$\begin{aligned} |u_{hh\uparrow}\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}|(x+iy)\uparrow\rangle, \\ |u_{lh\uparrow}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|(x-iy)\uparrow\rangle, \\ |u_{sh\uparrow}\rangle &= |z\uparrow\rangle, \\ |u_{hh\downarrow}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|(x-iy)\downarrow\rangle, \\ |u_{lh\downarrow}\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}|(x+iy)\downarrow\rangle, \\ |u_{sh\downarrow}\rangle &= |z\downarrow\rangle. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Występowanie naprężeń spowodowanych niedopasowaniem stałych sieci ma znaczący wpływ na strukturę elektronową badanego układu, dlatego nie można pominąć tego członu w pełnym Hamiltonianie  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ . Nawet kilkuprocentowe różnice w stałych sieci sąsiadujących warstw mogą spowodować ogromne naprężenia, co następnie poprzez wywołanie dyslokacji może doprowadzić do zniszczenia struktury krystalicznej i w efekcie obniżyć jakość całej struktury. Ponadto dyslokacje rozpraszają swobodne nośniki zmniejszając ich ruchliwość. Potrzeba podobieństwa stałych sieci w sposób istotny ogranicza wybór materiałów. Z tego powodu struktury typu GaAs/AlAs (oraz ich stopy), gdzie stałe sieciowe różnią się jedynie o około 0.14%, są jednymi z najlepiej poznanych i bardzo często badanymi. Jednakże dzięki postępowi technologii udało się pokonać tę barierę: możliwe jest wytwarzanie cienkich warstw, których stała sieci znacznie różni się od stałej sieci podłoża, bez powstawania dużej liczby dyslokacji, ale pod warunkiem nie przekraczania krytycznej wartości grubości tej warstwy. W celu uwzględnienia naprężeń w obliczeniach dla pasma walencyjnego należy dodać odpowiednią macierz do podmacierzy  $H_{vv}$  opisującej pasma dziurowe:

$$H_{strain} = \begin{bmatrix} l_1\epsilon_{xx} + m_1\epsilon_{yy} + m_2\epsilon_{zz} & n_1\epsilon_{xy} & n_2\epsilon_{xz} \\ n_1\epsilon_{xy} & m_1\epsilon_{xx} + l_1\epsilon_{yy} + m_2\epsilon_{zz} & n_2\epsilon_{yz} \\ n_2\epsilon_{xz} & n_2\epsilon_{yz} & m_3(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + l_2\epsilon_{zz} \end{bmatrix}, \quad (2.27)$$

gdzie  $\epsilon_{kl}$ - składowe tensora odkształceń ( $k, l = x, y, z$ ).

Wpływ naprężenia na przerwę wzbronioną opisuje się poprzez potencjał deformacyjny:

$$E_G \rightarrow E_G + a \text{Tr}(\epsilon)$$

W przypadku materiałów o strukturze wurcytu należy uwzględnić rozszczepienie spowodowane polem krystalicznym. Symulacja tego zjawiska może być osiągnięta poprzez dodanie do części Hamiltonianu  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , odpowiedzialnej za opis pasma walencyjnego, macierzy  $3 \times 3$  w podprzestrzeniach ( $x \uparrow, y \uparrow, z \uparrow$ ) oraz ( $x \downarrow, y \downarrow, z \downarrow$ ):

$$H_{crys} = \begin{pmatrix} \Delta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.28)$$

Stała  $\Delta_1$  jest stałą rozszczepienia w polu krystalicznym i przykładowo dla półprzewodnika GaN wynosi  $0.019 \text{ eV}$  przy wartości  $\Delta_{so} = 0.014 \text{ eV}$ , natomiast dla InN  $\Delta_1 = 0.041 \text{ eV}$ , gdy  $\Delta_{so} = 0.001 \text{ eV}$  [45].

### 2.2.2 Hamiltonian $\vec{k} \cdot \vec{p}$ dla materiałów o strukturze blendy cynkowej

W opisie struktury elektronowej układów półprzewodnikowych przejście od materiałów wurcytowych do tych o strukturze blendy cynkowej w przypadku podmacierzy  $H_{vv}$  wymaga zastosowania założenia dotyczącego parametrów materiałowych:

$$\begin{aligned} L_1 &= L_2 = L, \\ M_1 &= M_2 = M_3 = M, \\ N_1 &= N_2 = N. \end{aligned}$$

W ten sposób szybko otrzymujemy następującą postać tej podmacierzy:

$$H_{vv} = \begin{pmatrix} Lk_x^2 + M(k_y^2 + k_z^2) & Nk_xk_y & Nk_xk_z \\ Nk_xk_y & Lk_y^2 + M(k_x^2 + k_z^2) & Nk_yk_z \\ Nk_xk_z & Nk_yk_z & M(k_x^2 + k_y^2) + Lk_z^2 \end{pmatrix}, \quad (2.29)$$

ponownie pamiętając o warunku wynikającym z definicji parametrów  $L, M, N$ , aby osie  $x, y, z$  pokrywały się kolejno z kierunkami w kryształach [100], [010], [001].

Stałe materiałowe  $L, M, N$  są zdefiniowane w następujący sposób poprzez elementy macierzy operatora pędu:

$$\begin{aligned} L &= \frac{\hbar^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m} \sum_n \frac{|\langle X|p^x|n \rangle|^2}{E_0 - E_n}, \\ M &= \frac{\hbar^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m} \sum_n \frac{|\langle X|p^y|n \rangle|^2}{E_0 - E_n}, \\ N &= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_n \frac{\langle X|p^x|n \rangle \langle n|p^y|Y \rangle + \langle X|p^y|n \rangle \langle n|p^x|Y \rangle}{E_0 - E_n}. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Pozostałe części macierzy  $8 \times 8 \vec{k} \cdot \vec{p}$  dla blendy cynkowej również powinny zostać zmodyfikowane w porównaniu z przypadkiem wurcytu. Symetria blendy cynkowej indukuje następujące relacje pomiędzy parametrami:

$$\begin{aligned} s_1 &= s_2 = s, \\ B_1 &= B_2 = B_3 = B, \\ P_1 &= P_2 = P. \end{aligned}$$

Parametry L, M, N występujące w części  $H_{vv}$  Hamiltonianu  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  nazywane są parametrami Dresselhausa [46] i mogą zostać wyrażone za pomocą popularnie używanych parametrów Luttingera  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  w jednostkach  $[\frac{\hbar^2}{2m}]$ :

$$\begin{aligned} L &= -\gamma_1 - 4\gamma_2 - 1, \\ M &= 2\gamma_2 - \gamma_1 - 1, \\ M &= -6\gamma_3. \end{aligned} \tag{2.31}$$

Powyższe trzy parametry zostały wyznaczone dla modelu  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$ , dlatego w przypadku obliczeń uwzględniających najniższe pasmo elektronowe (model  $8 \times 8 \vec{k} \cdot \vec{p}$ ) wspomniane parametry są nieco różne, ponieważ powinny zawierać odpowiednią poprawkę:  $\delta_{corr} = \frac{P^2}{E_G + \frac{\Delta}{3}}$ . W ten sposób dla modelu  $8 \times 8 \vec{k} \cdot \vec{p}$  zmodyfikowane parametry Dresselhausa zmieniają postać na:

$$\begin{aligned} L' &= L + \frac{P^2}{E_G + \frac{\Delta}{3}}, \\ M' &= M, \\ N' &= N + \frac{P^2}{E_G + \frac{\Delta}{3}}. \end{aligned} \tag{2.32}$$

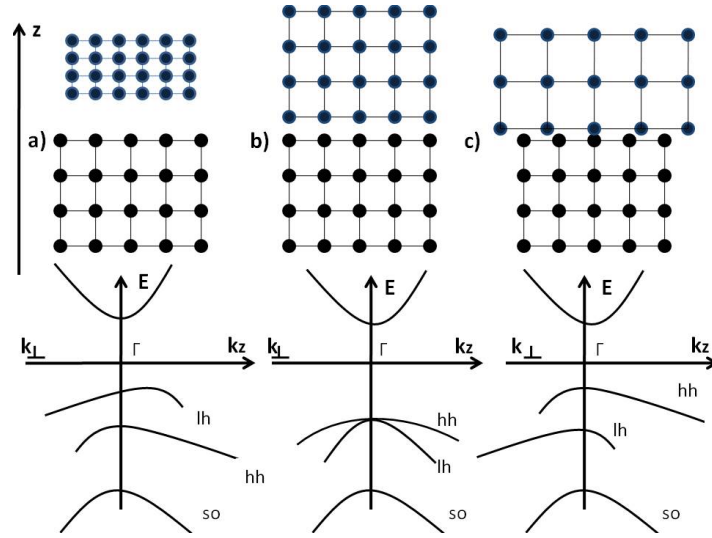
Poprawka  $\delta_{corr}$  zależy od temperatury, ponieważ przerwa energetyczna  $E_G$  występująca w formule jest również od niej zależna.

Hamiltonian opisujący oddziaływanie spin-orbita dla materiałów o strukturze blendy cynkowej w bazie  $(x \uparrow, y \uparrow, z \uparrow, x \downarrow, y \downarrow, z \downarrow)$  dany jest w postaci:

$$H_{so} = \frac{\Delta_0}{3} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 1 \\ i & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & -1 & i & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & -i & -i & 0 & 0 \\ 1 & i & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \tag{2.33}$$

a kombinacje liniowe stanów  $(x \uparrow, y \uparrow, z \uparrow, x \downarrow, y \downarrow, z \downarrow)$  diagonalizujących powyższą macierz





Rysunek 2.5: Wpływ naprężeń na strukturę pasmową półprzewodnika. Warstwa materiału została naniesiona na podłoże (a) o większej, (b) jednakowej i (c) o mniejszej wartości stałej sieci. Wzrost struktury odbywa się w kierunku osi  $z$ .

wyrażone są:

$$\begin{aligned}
 |u_{hh\uparrow}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|(x+iy)\uparrow\rangle, \\
 |u_{hh\downarrow}\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}}|(x-iy)\downarrow\rangle, \\
 |u_{lh1}\rangle &= \frac{i}{\sqrt{6}}[|(x+iy)\downarrow\rangle - |2z\uparrow\rangle], \\
 |u_{lh2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}[|(x-iy)\uparrow\rangle + |2z\downarrow\rangle], \\
 |u_{so1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}[|(x+iy)\downarrow\rangle + |z\uparrow\rangle], \\
 |u_{so2}\rangle &= \frac{i}{\sqrt{3}}[|-(x-iy)\uparrow\rangle + |z\downarrow\rangle].
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

Konsekwencją włączenia spinu elektronu do obliczeń struktury pasmowej jest dodatkowe rozszczepienie niektórych stanów, co w przypadku materiałów o strukturze blendy cynkowej powoduje:

- stan o symetrii  $\Gamma_1$  charakteryzujący dno pasma przewodnictwa, przy wzięciu pod uwagę spinu, jest zdegenerowany dwukrotnie i przechodzi w stany  $\Gamma_6^+$  (struktura diamentu) oraz  $\Gamma_6$  (blendy cynkowej),
- stan  $\Gamma_{25}'$  (charakteryzuje wierzchołek pasma walencyjnego i jest sześciokrotnie zdegenerowany) rozszczepia się w strukturze diamentu na czterokrotnie zdegenerowany stan symetrii  $\Gamma_8^+$  (charakteryzujący wierzchołek pasma walencyjnego) i zdegenerowany dwukrotnie stan  $\Gamma_7^+$ , który odpowiada wierzchołkowi pasma odszczepionego spin-orbitalnie,

- w strukturze blendy cynkowej  $\Gamma_{15}$  rozszczepia się na stan  $\Gamma_8$  (czterokrotnie zdegenerowany) oraz  $\Gamma_6$  (dwukrotnie).

Macierz  $H_{strain}$  dla materiałów krystalizujących w strukturze blendy cynkowej upraszcza się w następujący sposób [47]:

$$\begin{aligned} l_1 &= l_2 = l, \\ m_1 &= m_2 = m_3 = m, \\ n_1 &= n_2 = n, \end{aligned} \tag{2.35}$$

przy czym stałe  $l, m, n$  są wyrażone za pomocą potencjałów deformacyjnych  $b, d, a_v$ :

$$l = a_v + 2b, m = a_v - b, n = \sqrt{3}d.$$

W tabeli 2.1 zostały zebrane wartości stałych sieci oraz potencjałów deformacyjnych dla

Tablica 2.1: Parametry odkształceń dla wybranych materiałów półprzewodnikowych III-V

MATERIAŁ	STAŁA SIECI	POTENCJAŁY DEFORMACYJNE		
		a	b	d
GaAs	0.56533	-8.68	-1.7	1.31
AlAs	0.56611	-7.96	-1.5	0.78
InAs	0.60583	-5.79	-1.8	1.3

kilku wybranych materiałów półprzewodnikowych [48], [49], [50]. Dla związków trzy-, lub czteroskładnikowych z reguły spełnione jest prawo Vegarda. Oznacza to, że parametry skalują się liniowo wraz ze zmianą zawartości danego składnika np. dla stopu  $Al_xGa_{1-x}As$  wraz ze zmianą ilości glinu. Uwzględnienie naprężeń przede wszystkim likwiduje degenerację ciężkich i lekkich dziur. Jeśli rozpatrzmy warstwę półprzewodnika wzrastaną w kierunku [001] na podłożu o innej stałej sieci, wynikające stąd naprężenie dwuosiowe będzie miało składowe:

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} \neq \epsilon_{zz},$$

$$\epsilon_{xy} = \epsilon_{yz} = \epsilon_{zx} = 0.$$

Niezerowe składowe można wyznaczyć następująco:

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \frac{a_w - a_s}{a_s},$$

$$\epsilon_{zz} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}}\epsilon_{xx}.$$

W powyższych wzorach  $a_s$  to stała sieci podłoża,  $a_w$ - stała sieci warstwy półprzewodnika, natomiast  $C_{11}, C_{12}$ - stałe elastyczne.

### 2.2.3 Metoda $\vec{k} \cdot \vec{p}$ dla heterostruktur

Przedstawiony w rozdziałach 2.2.1 oraz 2.2.2 model  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  może być stosowany tylko w przypadku istnienia symetrii translacyjnej, tzn. gdy wektor falowy  $\vec{k}$  jest dobrą liczbą kwantową. Opisany powyżej model może być więc stosowany do jednorodnych materiałów objętościowych (ang. bulk). Model ten stanowi podstawę teoretyczną opisu niejednorodnych heterostruktur, jednak wymaga zasadniczych uogólnień i modyfikacji. Oryginalnie metoda  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  została uogólniona na układy z zaburzoną periodycznością (np. przypadek domieszki, zewnętrznego pola magnetycznego) w przełomowej pracy Luttingera i Kohna [37] z roku 1955. Od tego czasu uogólnienie metody  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  na przypadek heterostruktur zostało szczegółowo udokumentowane w rozlicznych publikacjach i opracowaniach książkowych m.in. [42], [65], [66], [67], [68], [69], [70], [52], [72], [73]. Dlatego w niniejszej rozprawie przedstawimy tylko najważniejsze punkty przejścia od metody  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  dla kryształów do metody  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  dla heterostruktur.

Struktury z zaburzoną periodycznością (heterostrukture) wymagają następujących modyfikacji Hamiltonianu  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  dla struktur objętościowych:

- zastąpienia składowej wektora falowego  $k_\alpha$  odpowiednim operatorem różniczkowym  $k_\alpha \rightarrow \hat{k}_\alpha := i \frac{\partial}{\partial x_\alpha}$  ( $\alpha = x, y, z$ ) we wszystkich kierunkach gdzie periodyczność została zaburzona,
- uwzględnienia faktu, że parametry Hamiltonianu  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  zależą w niejednorodnych heterostrukturach od położenia. Dotyczy to członów Hamiltonianu opisujących dyspersję elektronową, oddziaływanie spin-orbita, wpływ odkształceń,
- uwzględnienia w Hamiltonianie potencjału zaburzającego periodyczność, a zawierającego człony opisujące nieciągłość pasm w heterostrukturach, elektrostatyczny potencjał wywołany różnym domieszkowaniem poszczególnych obszarów heterostrukture i związaną z tym faktem modyfikacją gęstości elektronowej nośników, potencjału związanego z wyindukowanymi ładunkami polaryzacyjnymi w materiałach piezoelektrycznych i pyroelektrycznych,
- zastosowanie odpowiednich warunków brzegowych.

W związku z wprowadzeniem operatorów różniczkowych do operatora  $H_{\vec{k} \cdot \vec{p}}$  w równaniu (2.17) proste zagadnienie własne w przypadku struktur objętościowych dla przypadku heterostruktur zamienia się w układ równań różniczkowych dla funkcji envelope  $F_j(\vec{x})$ , ( $j = 1, \dots, N_{band}$ ):

$$\left[ \sum_{j=1}^{N_{band}} E_j^0(\vec{x}) \delta_{jj'} + \sum_{\alpha} D_{jj'}^{(1)\alpha}(\vec{x}) \left(-i \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\right) + \sum_{\alpha, \beta} D_{jj'}^{(2)\alpha\beta}(\vec{x}) \left(-i \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\right) \left(-i \frac{\partial}{\partial x_\beta}\right) + U(\vec{x}) \delta_{jj'} + H_{so, jj'}(\vec{x}) + H_{strain, jj'}(\vec{x}) \right] F_{j'}(\vec{x}) = E F_j(\vec{x}). \quad (2.36)$$

W powyższym równaniu Hamiltonian  $H_{\vec{k} \cdot \vec{p}}$  dyskutowany w rozdziale 2.2.2 został przedstawiony w uogólnionej formie za pomocą stałych  $E_j^0$ ,  $D_{jj'}^{(1)}$  oraz  $D_{jj'}^{(2)}$ , które w łatwy sposób

można przedstawić za pomocą stałych (Luttingera, Dresselhausa) wprowadzonych w części 2.2.2. Potencjał  $U(\vec{x})$  uwzględnia wszystkie efekty prowadzące do zaburzenia periodyczności. Zauważmy, że jeżeli operator  $U(\vec{x})$  nie zależy od położenia w którymś z kierunków  $(x, y, z)$  (to znaczy, że struktura półprzewodnikowa jest jednorodna w tym kierunku), to operator różniczkowy  $-i\frac{\partial}{\partial x_\alpha}$  może zostać zastąpiony przez składową wektora falowego  $k_\alpha$ , a w sfaktoryzowanej funkcji envelopey  $F_j(\vec{x})$  wystąpi czynnik fazowy  $e^{ik_\alpha x_\alpha}$ .

Istnieje wiele metod rozwiązywania układu równań różniczkowych na funkcje envelopey. Szukane funkcje envelopey mogą być rozłożone na fale płaskie [70], [71] lub inny układ funkcji (np. funkcje Landaua). Dość powszechną metodą jest również metoda stosowana w pakiecie *nextnano*<sup>3</sup>, a więc w tej dysertacji, a mianowicie bezpośrednia diagonalizacja zdyskretyzowanych równań różniczkowych [2.36].

Niezależnie od stosowanej metody, równania metody  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  dla heterostruktur można rozwiązać stosując różne warunki brzegowe nałożone na rozważaną heterostrukturę. W pakiecie *nextnano*<sup>3</sup> można stosować warunki brzegowe Dirichleta, von Neumanna lub periodyczne na brzegu  $\mathfrak{B}$  heterostruktury. Dla heterostruktur rozważanych w niniejszej pracy periodyczność została zaburzona tylko w kierunku wzrostu heterostruktury (tutaj wybrany jako  $z$ ) i warunki brzegowe przyjmują postać (przez  $\mathfrak{B}$  oznaczmy brzeg heterostruktury):

$$\begin{aligned} \Psi(z)|_{z \in \mathfrak{B}} &= f(z) && \text{warunki brzegowe Dirichleta} \\ \partial_n \Psi(z)|_{z \in \mathfrak{B}} &= g(z) && \text{warunki brzegowe von Neumanna} \\ \Psi(z)|_{z \in \mathfrak{B}_L} &= \Psi(z)|_{x \in \mathfrak{B}_R} && \text{periodyczne warunki brzegowe} \end{aligned}$$

gdzie  $n$  oznacza kierunek normalny do  $\mathfrak{B}$ , a  $f(z)$  i  $g(z)$  są zadanymi funkcjami na brzegu.

Zależność parametrów Hamiltonianu  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  od położenia oraz obecność operatorów różniczkowych powodują, że Hamiltonian  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  dla heterostruktur, jeżeli wzięty ściśle w postaci podanej w równaniu [2.36], nie jest hermitowski. W celu uzyskania hermitowskości operatora konieczna jest jego symetryzacja. Człony pierwszego rzędu w  $\frac{\partial}{\partial \mu}$  są zszytyzowane następująco:

$$P \frac{\partial}{\partial x_\mu} \rightarrow \frac{1}{2} \left[ P \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{\partial}{\partial x_\mu} P \right], \quad (2.37)$$

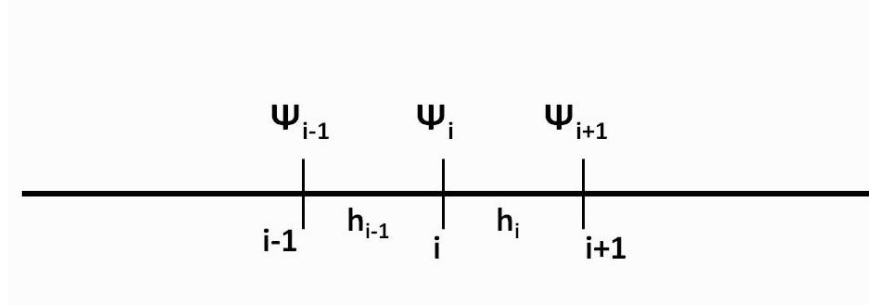
a człony drugiego rzędu w  $\frac{\partial}{\partial \mu}$ :

$$Q \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{\partial}{\partial x_\nu} \rightarrow \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial}{\partial x_\mu} Q \frac{\partial}{\partial x_\nu} + \frac{\partial}{\partial x_\nu} Q \frac{\partial}{\partial x_\mu} \right], \quad (2.38)$$

gdzie  $P$  i  $Q$  są stałymi materiałowymi w Hamiltonianie  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  zależnymi od położenia.

Tak zszytyzowany Hamiltonian gwarantuje ciągłość funkcji envelopey i jej pochodnej we wszystkich punktach heterostruktury, także na wewnętrznych granicach materiałów tworzących heterostrukturę.

Rozwiązując układ równań różniczkowych [2.36] bezpośrednio w przestrzeni położenia i posługując się metodą różnic skończonych musimy jeszcze wybrać różnicowe wyrażenia na pochodne i sposób dyskretyzacji zszytyzowanych członów Hamiltonianu. Rozpatrując za-



Rysunek 2.6: Dyskretyzacja dla przypadku jednowymiarowego ( $h_i, h_{i-1}$  - odległości między punktami,  $\Psi_i, \Psi_{i-1}, \Psi_{i+1}$  - wartości funkcji falowych w podanych punktach  $i, i-1, i+1$ ).

gadnienie jednowymiarowe (rys. 2.6) możemy następująco przybliżyć dwa człony w zsymetryzowanym Hamiltonianie:

$$\begin{aligned} \left(P \frac{\partial}{\partial x_\mu}\right) \Psi(\vec{r}) &= P_i \frac{\Psi_{i+1}(\vec{r}) - \Psi_{i-1}(\vec{r})}{h_{i-1} + h_i}, \\ \left(\frac{\partial}{\partial x_\mu} P\right) \Psi(\vec{r}) &= \frac{P_{i+1} \Psi_{i+1}(\vec{r}) - P_{i-1} \Psi_{i-1}(\vec{r})}{h_{i-1} + h_i}, \end{aligned} \quad (2.39)$$

gdzie  $\Psi(\vec{r})$  jest składową funkcji envelopey  $F(\vec{r})$  odpowiadającą jednemu z pasm. Oznaczając:

$$P_{i+\frac{1}{2}} \equiv \frac{P_{i+1} + P_i}{2},$$

możemy ostatecznie zapisać zsymetryzowany i zdyskretyzowany człon Hamiltonianu z pierwszymi pochodnymi w następujący sposób:

$$P \frac{\partial}{\partial x_\mu} \Psi(\vec{r}) \Big|_i \rightarrow \frac{P_{i+\frac{1}{2}} \Psi_{i+1}(\vec{r}) - P_i \Psi_i(\vec{r})}{h_i}, \quad (2.40)$$

dla przypadku 'w przód', natomiast licząc wstecz:

$$P \frac{\partial}{\partial x_\mu} \Psi(\vec{r}) \Big|_i \rightarrow \frac{P_i \Psi_i(\vec{r}) - P_{i-\frac{1}{2}} \Psi_{i-1}(\vec{r})}{h_{i-1}}. \quad (2.41)$$

Przypuśćmy, że  $h_i \neq h_{i-1}$ . Aby zachować hermitowskość macierzy należy w powyższych dwóch równaniach zamienić  $h_i$  oraz  $h_{i-1}$  na wyrażenie  $0.5 \cdot (h_i + h_{i-1})$ . Z równań 2.40 i 2.41 otrzymujemy kolejno:

$$P \frac{\partial}{\partial x_\mu} \Psi(\vec{r}) \Big|_i \rightarrow 2 \frac{P_{i+\frac{1}{2}} \Psi_{i+1}(\vec{r}) - P_i \Psi_i(\vec{r})}{h_{i-1} + h_i}, \quad (2.42)$$

$$P \frac{\partial}{\partial x_\mu} \Psi(\vec{r}) \Big|_i \rightarrow 2 \frac{P_i \Psi_i(\vec{r}) - P_{i-\frac{1}{2}} \Psi_{i-1}(\vec{r})}{h_{i-1} + h_i}. \quad (2.43)$$

Jak widać dyskretyzacja zsymetryzowanego Hamiltonianu przeprowadzona w ten sposób wymaga znajomości funkcji falowych i stałych materiałowych w innych punktach sieci. Wartości stałych materiałowych są zadane w punktach leżących pomiędzy punktami, w których zadane

są funkcje falowe (tzn. składowe funkcji envelope). Przedstawiona tutaj dyskretyzacja zsymetryzowanego Hamiltonianu nie jest jedyną możliwą. Szczególnej uwagi wymagają człony Hamiltonianu liniowe w operatorze różniczkowym ( $-i\frac{\partial}{\partial x_\mu}$ ). Nawet, gdy stała materiałowa nie zależy od położenia i zastosujemy warunki brzegowe (np. Dirichleta) na skończonym obszarze, to operator różniczkowy nie jest samouzgodniony, co może prowadzić do pojawiania się niefizycznych stanów w rozwiązaniach równania envelope [60], [62], [61], [69], [70], [71].

Mając na uwadze wiarygodność wyników modelowania, w niniejszej rozprawie zaimplementowano do kodu *nextnano*<sup>3</sup> inny sposób podejścia do Hamiltonianu  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  dla heterostruktur, mianowicie ścisłą metodę envelope wprowadzoną przez Burta i Foremana. Pozwala to na weryfikację wyników uzyskanych jedną z metod za pomocą drugiej. Metoda Burta-Foremana zostanie streszczona w następnym rozdziale.

## 2.3 Metoda Burta-Foremana

### 2.3.1 Trochę historii

Michael G. Burt sformułował tzw. dokładną teorię funkcji envelope (exact envelope function theory) w latach osiemdziesiątych poprzedniego stulecia [54], [55], [56]. Przez kilka lat jego pomysł został nieco zapomniany, a następnie teoria Burta została rozwinięta przez B. A. Foremana [59] na początku lat dziewięćdziesiątych XX wieku, który opierając się na idei M. G. Burta wyprowadził dokładną formę Hamiltonianu dla dziur, pokazując jednocześnie znaczące rozbieżności pomiędzy wynikami własnymi, a otrzymanymi za pomocą zsymetryzowanego Hamiltonianu Luttingera-Kohna. Następnie rozwinął swój model, uwzględniając pasmo przewodnictwa, do modelu  $8 \times 8 \vec{k} \cdot \vec{p}$ .

M. G. Burt miał wątpliwości co do dowolności w wyborze sposobu symetryzacji Hamiltonianu  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  podczas wykonywania obliczeń struktury elektronowej heterostruktur półprzewodnikowych. W układach niejednorodnych parametry materiałowe są zazwyczaj różne dla różnych materiałów budujących strukturę. W celu zapewnienia hermitowskości Hamiltonianu stosuje się procedurę symetryzacji. Ponieważ jest kilka sposobów wykonania tej procedury, powoduje to jej niejednoznaczność. Wywołało to niepewność co do poprawności otrzymanych wyników, dlatego M. G. Burt postanowił znaleźć Hamiltonian odpowiedni dla heterostruktur półprzewodnikowych. Zaproponowana przez niego teoria wprowadza funkcje  $U_n(\vec{r})$ , które są zbiorem funkcji ortogonalnych i periodycznych w całej rozpatrywanej strukturze [57], [58]. Zapisał on funkcję falową jako sumę:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_n F_n(\vec{r}) U_n(\vec{r}), \quad (2.44)$$

gdzie funkcja envelope  $F_n(\vec{r})$  musi być ciągła oraz gładka, natomiast  $U_n(\vec{r})$  jest pełnym zbiorem periodycznych oraz ortogonalnych funkcji. Wstawienie formuły 2.44 do równania

Schrödingera daje równanie w postaci:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 F_n(\vec{r}) + \sum_{n'} \frac{-i\hbar}{m} p_{nn'} \cdot \nabla F_{n'}(\vec{r}) + \sum_{n'} \int_{UC} H_{nn'}(\vec{r}, \vec{r}') F_{n'}(\vec{r}') d\vec{r}' = E F_n(\vec{r}), \quad (2.45)$$

przy:

$$\vec{p}_{nn'} = \frac{1}{V_C} \int_{UC} U_n^*(\vec{r}) \vec{p} U_{n'}(\vec{r}) d\vec{r},$$

$$H_{nn'}(\vec{r}, \vec{r}') = T_{nn'} \Delta(\vec{r} - \vec{r}') + V_{nn'}(\vec{r}, \vec{r}'),$$

$$T_{nn'} = \frac{1}{V_C} \int_{UC} U_n^*(\vec{r}) \frac{p^2}{2m} U_{n'}(\vec{r}) d\vec{r},$$

$$\Delta(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k} \in ISB} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')},$$

(*ISB* oznacza pierwszą strefę Brillouina)

$$V(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = \sum_n \left( \sum_{n'} \int_{UC} V_{nn'}(\vec{r}, \vec{r}') F_{n'}(\vec{r}') d\vec{r}' \right) U_n(\vec{r}).$$

Objętość komórki elementarnej (UC) w przestrzeni rzeczywistej to  $V_C$ , natomiast w przestrzeni odwrotnej  $\Omega$ . Funkcja  $U_n(\vec{r})$  jest normalizowana w następujący sposób:

$$\frac{1}{V_C} \int_{UC} U_n^*(\vec{r}) U_{n'}(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{nn'}.$$

Zaniedbując nielocalne wkłady do części  $H_{nn'}(\vec{r}, \vec{r}')$  oraz zjawiska na interfejsie możliwe jest przejście do postaci:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 F_n(\vec{r}) + \sum_{n'} \frac{-i\hbar}{m} p_{nn'} \cdot \nabla F_{n'}(\vec{r}) + \sum_{n'} H_{nn'}(\vec{r}) F_{n'}(\vec{r}) = E F_n(\vec{r}). \quad (2.46)$$

Element macierzowy  $H_{nn'}(\vec{r})$  jest stały w jednorodnym obszarze półprzewodnika i równy temu dla materiału objętościowego:

$$H_{nn'bulk} = \frac{1}{V_C} \int_{UC} U_n^*(\vec{r}) H(\vec{r}) U_{n'}(\vec{r}) d\vec{r},$$

przy czym  $H(\vec{r})$  jest Hamiltonianem dla materiału objętościowego.

Metoda masy efektywnej została przeanalizowana przez M. G. Burta pod względem poprawności jej zastosowania do heterostruktur i dokładności otrzymanych wyników. Ograniczając liczbę rozważanych pasm do pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa oraz stosując procedurę podobną do metody Luttingera można otrzymać macierzową formę Hamiltonianu Burta-Foremana [52], [53], [60], [62].

### 2.3.2 Hamiltonian Burta-Foremana

Ważną cechą Hamiltonianu Burta-Foremana jest odpowiednia kolejność operatorów  $\vec{k}$  wchodzących w jego skład. Zgodnie z tym modelem w części diagonalnej człony Hamiltonianu są traktowane w zwykły sposób, to znaczy:  $Lk_x^2 = k_x Lk_x$ , natomiast poza diagonalą elementy macierzowe zawierające stałe  $N_1, N_2$  zmieniają się w asymetryczną sumę, przykładowo iloczyn  $k_x N_1 k_y$  jest zamieniany na sumę iloczynów  $k_x N'_1 k_y + k_y N''_1 k_x$ .

Tabela znajdująca się poniżej zawiera postać Hamiltonianu Burta-Foremana dla materiałów wurcytowych w bazie ( $s \uparrow s \downarrow x \uparrow y \uparrow z \uparrow x \downarrow y \downarrow z \downarrow$ ):

	$s \uparrow$	$s \downarrow$	$x \uparrow$	$y \uparrow$	$z \uparrow$	$x \downarrow$	$y \downarrow$	$z \downarrow$
$s \uparrow$	$E_c + \sum_{i=1}^3 k_i A_c k_i$	0	$iP_2 k_1$	$iP_2 k_2$	$iP_1 k_3$	0	0	0
$s \downarrow$	0	$E_c + \sum_{i=1}^3 k_i A_c k_i$	0	0	0	$iP_2 k_1$	$iP_2 k_2$	$iP_1 k_3$
$x \uparrow$	$iP_2 k_1$	0						
$y \uparrow$	$iP_2 k_2$	0		$H_{vv}^{BF}$			0	
$z \uparrow$	$iP_1 k_3$	0						
$x \downarrow$	0	$iP_2 k_1$						
$y \downarrow$	0	$iP_2 k_2$		0			$H_{vv}^{BF}$	
$z \downarrow$	0	$iP_1 k_3$						

Parametr  $A_c$  występujący w części opisującej pasma elektronowe daje wkład odległych pasm do pasma przewodnictwa oraz zawiera masę elektronu swobodnego, a  $k_i \in \{k_x, k_y, k_z\}$ . Część  $H_{vv}^{BF}$  Hamiltonianu B-F przyjmuje formę:

$$H_{vv}^{BF} = \begin{pmatrix} k_1 L_1 k_1 + k_2 M_1 k_2 + k_3 M_2 k_3 & k_1 N_1 k_2 + k_2 N'_1 k_1 & k_1 N_2 k_3 + k_3 N'_2 k_1 \\ k_2 N_1 k_1 + k_1 N'_1 k_2 & k_1 M_1 k_1 + k_2 L_1 k_2 + k_3 M_2 k_3 & k_2 N_2 k_3 + k_3 N'_2 k_2 \\ k_3 N_2 k_1 + k_1 N'_2 k_3 & k_3 N_2 k_2 + k_2 N'_2 k_3 & k_1 M_3 k_1 + k_2 M_3 k_2 + k_3 L_2 k_3 \end{pmatrix}. \quad (2.47)$$

W celu uzyskania formy Hamiltonianu Burta-Foremana odpowiedniej do opisu materiałów skrytalizowanych w blendzie cynkowej należy założyć następujące warunki:

$$L_1 = L_2 = L', \quad M_1 = M_2 = M_3 = M', \quad N_1 = N_2 = N_+, \quad N'_1 = N'_2 = N'.$$

Te stałe materiałowe mogą być wyrażone za pomocą parametrów Luttingera w następujący sposób:

$$L' = \frac{\hbar^2}{2m_0}(-\gamma_1 - 4\gamma_2 - 1), \quad (2.48)$$

$$M' = \frac{\hbar^2}{2m_0}(-\gamma_1 + 2\gamma_2 - 1), \quad (2.49)$$

$$N_+ = \frac{\hbar^2}{2m_0}(-3\gamma_3 - 3\kappa - 1), \quad (2.50)$$

$$N' = \frac{\hbar^2}{2m_0}(-3\gamma_3 + 3\kappa + 1). \quad (2.51)$$



Dwa z powyższych parametrów, jeśli mają być wykorzystane w modelu  $8 \times 8 \vec{k} \cdot \vec{p}$ , wymagają wprowadzenia poprawki, ponieważ zostały wyprowadzone dla modelu  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$ :

$$L'' = L' + \frac{P^2}{E_G + \frac{\Delta}{3}}, \quad (2.52)$$

$$N''_+ = N_+ + \frac{P^2}{E_G + \frac{\Delta}{3}}, \quad (2.53)$$

$E_G$  oznacza tu przerwę wzbronioną, a  $P$  jest parametrem opisującym element macierzowy oddziaływania międzypasmowego.

Należy pamiętać, że stosowanie przedstawionego w tym podrozdziale Hamiltonianu w opisie niejednorodnych struktur wymaga zastąpienia odpowiednich składowych wektora falowego  $k_i$  operatorami różniczkowymi. Ponadto Hamiltonian Burta-Foremana może być wykorzystywany w przypadku heterostruktur o kierunku wzrostu innym niż jeden z kierunków kubicznych lub jeden z podstawowych kierunków w strukturach heksagonalnych. Wymaga to następującego przekształcenia Hamiltonianu:  $H \Rightarrow H' = U H U^{-1}$ , gdzie  $U$  jest transformacją unitarną odpowiadającą obrotowi układu współrzędnych. Implementacja 'obróconego' Hamiltonianu do pakietu *nextnano*<sup>3</sup> została opracowana w niniejszej pracy doktorskiej i przedstawiona w dodatku B.

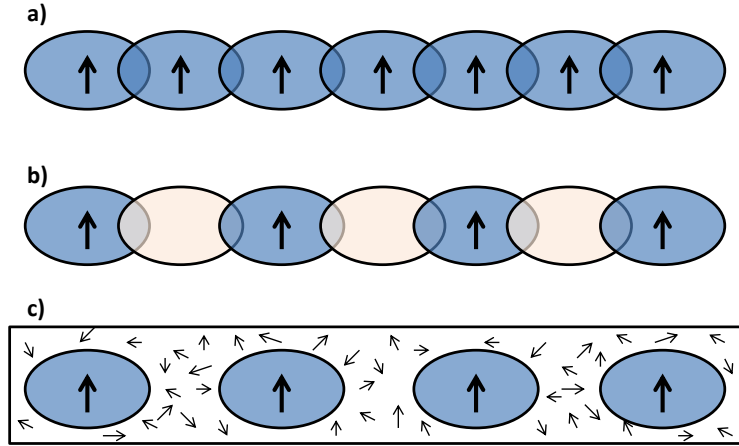
## 2.4 Oddziaływanie wymienne p-d

### 2.4.1 Model Zenera

W przyrodzie istnieje kilka oddziaływań magnetycznych. Ze względu na czynniki biorące udział w powstawaniu tych oddziaływań możemy je następująco podzielić:

- wymiana bezpośrednia- wywodzi się z bezpośrednich oddziaływań kulombowskich elektronów obu jonów pary, odpowiedzialna jest za uporządkowanie magnetyczne dalekiego zasięgu. Hamiltonian Heisenberga dla dwóch elektronów przyjmuje formę:  
 $H = -2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ , przy czym  $\vec{S}_1, \vec{S}_2$  to operatory spinu elektronów, a  $J$  to całka wymiany.
- nadwymiana- w przypadku, gdy para jonów magnetycznych oddzielona jest od siebie jonem niemagnetycznym (czyli mającym wypełnione wszystkie powłoki elektronowe)  $\rightarrow$  wtedy magnetyczne jony oddziałują ze sobą wykorzystując elektrony ich wspólnego sąsiada (niemagnetycznego jonu), co skutkuje oddziaływaniem silniejszym niż bezpośrednio zależnym od kąta wiązania pomiędzy jonami i prowadzi głównie do uporządkowania antyferromagnetycznego (np.  $MnO$ , gdzie oddziaływanie między jonami manganu  $Mn^{2+}$  przenoszone jest za pomocą jonów  $O^{2-}$ ).
- wymiana pośrednia- może wiązać elektrony metali ziem rzadkich z częściowo wypełnionymi powłokami f  $\rightarrow$  wspomniane elektrony mogą oddziaływać za pośrednictwem

elektronów przewodnictwa. Oddziaływania pośrednie w większości materiałów magnetycznych odgrywają znaczącą rolę. Należą do nich m.in. oddziaływanie RKKY oraz podwójnej wymiany.



Rysunek 2.7: Schemat oddziaływań wymiennych typu bezpośredniego (a), nadwymiany (b) oraz wymiany pośredniej (c).

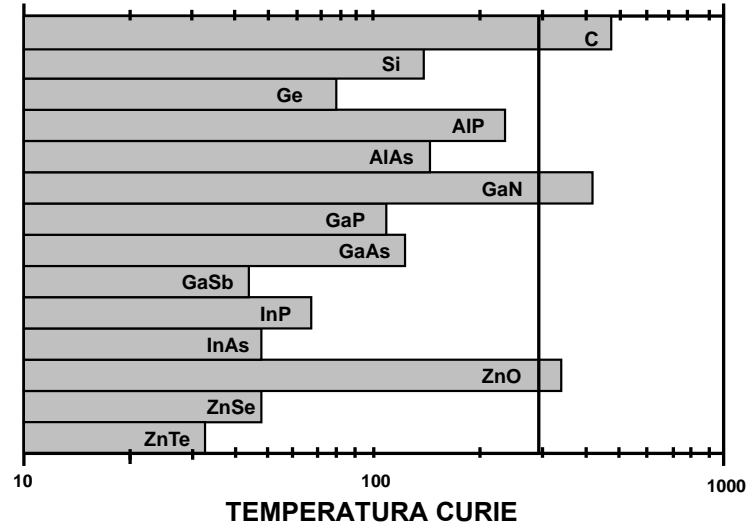
Na początku lat pięćdziesiątych XX wieku C. Zener zaproponował teorię dla metali, według której ferromagnetyzm wywołany jest oddziaływaniem wymiennym pomiędzy naładowanymi cząstkami a zlokalizowanymi spinami [74]. Według Zenera polaryzacja zlokalizowanych momentów magnetycznych skutkuje rozszczepieniem pasm energetycznych, czego konsekwencją jest obniżenie energii nośników. Przy dostatecznie niskiej temperaturze ubytek energii nośników jest kompensowany podwyższeniem energii swobodnej. Wzrost wspomnianej energii jest efektem zmniejszenia się entropii, a to skorelowane jest z polaryzacją zlokalizowanych momentów magnetycznych. Model ten został szybko porzucony na dłuższy czas, ponieważ nie uwzględniał swobodnego charakteru elektronów magnetycznych oraz kwantowych oscylacji (Friedela) spolaryzowanych elektronów wokół zlokalizowanych spinów. Są to bardzo istotne zjawiska w teorii metali magnetycznych. Okazuje się, że w ramach tego modelu rywalizacja oddziaływań ferromagnetycznych i antyferromagnetycznych w metalach prowadzi do powstawania szkła spinowego, a nie do ferromagnetycznego ciała stałego. Modelem Zenera zainteresowano się ponownie, gdy okazało się, iż może być stosowany w przypadku półprzewodników dzięki temu, że w tych materiałach średnia odległość pomiędzy nośnikami jest z reguły dużo większa niż między momentami magnetycznymi. W tym przypadku oddziaływanie wymienne ma, w większości przypadków par momentów, charakter ferromagnetyczny, stąd mniejsze jest prawdopodobieństwo tworzenia się szkła spinowego. W przypadku półprzewodników model Zenera jest równoważny podejściu RKKY ([75], [76], [77]), w którym uwzględnione są oscyla-

cje gęstości spinowej Friedla. Skrót RKKY pochodzi od nazwisk: Ruderman, Kittel, Kasuya oraz Yoshida. Oddziaływanie RKKY ma charakter oscylacyjny, a jego skutkiem może być uporządkowanie dalekiego zasięgu ferromagnetyczne oraz antyferromagnetyczne (zależnie od odległości między jonami magnetycznymi). Całka wymiany zmienia się w oscylacyjny sposób z odległością między jonami  $r$ , dla przypadku jonów magnetycznych w metalach sprzężonych poprzez elektrony przewodnictwa:

$$J_{RKKY} = -\frac{\rho(E_F)k_F^3 J_0^2}{2\pi} \frac{\sin(2k_F r) - 2k_F r \cos(2k_F r)}{(2k_F r)^4},$$

( $k_F$ - wektor falowy Fermiego,  $\rho(E_F)$ - gęstość stanów,  $J_0$ - opisuje oddziaływanie wymienne między spinami nośników i jonów). W oddziaływaniu RKKY moment magnetyczny zlokalizowany na jonie powoduje polaryzację spinów elektronów przewodnictwa, które kolejno oddziałują z momentem magnetycznym sąsiedniego jonu.

Zastosowanie modelu Zenera łącznie z teorią pola średniego przez T. Dietla ([78],[79]) wywołało spore zainteresowanie materiałami DMS i ich możliwym wykorzystaniem. T. Dietl teoretycznie wyznaczył temperaturę Curie dla wielu półprzewodników szerokoprzerwowych, przy założeniu domieszki manganowej o wartości 5% oraz gęstości dziur równej  $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (rys. 2.8). Te teoretyczne przewidywania dały nadzieję na wyprodukowanie materiałów DMS



Rysunek 2.8:  $T_C$  wyznaczone dla wybranych półprzewodników zawierających 5% manganu przy gęstości dziur  $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [79].

wykazujących temperaturę Curie powyżej temperatury pokojowej, co skutkowało ogromnym zainteresowaniem tym tematem i przełożyło się na wzmożoną intensywność badań zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych nad tymi materiałami.

### 2.4.2 $T_C$ w modelu pola średniego

Teoria pola średniego jest metodą pozwalającą w przybliżony sposób przeanalizować skomplikowane problemy układów wielociałowych, w których występuje oddziaływanie pomiędzy ich elementami. Główną ideą tego przybliżenia jest założenie, iż oddziaływanie dowolnej cząstki w badanym układzie z sąsiednimi cząstkami może być zastąpione uśrednionym potencjałem układu (polem), który opisuje oddziaływanie danej cząstki z sąsiadami. W ten sposób zakładając, iż na dowolny element badanego układu działa uśrednione lub efektywne pole, problem wielociałowy staje się zagadnieniem jednoelementowym. Teoria ta pozwala w sposób prosty opisać skomplikowane problemy i może być punktem wyjścia dla bardziej złożonych rozważań oraz obliczeń. Odpowiednio uogólniona teoria pola średniego pozwala opisać różne typy uporządkowań magnetycznych. Opisuując strukturę ciała stałego za pomocą przybliżenia pola średniego zakłada się, że każdy elektron znajduje się w uśrednionym polu tworzonym przez wszystkie pozostałe elektrony, a funkcja falowa tego układu jest iloczynem funkcji jednoelektronowych, natomiast Hamiltonian jest sumą jednoelektronowych Hamiltonianów.

Przypominając, temperatura Curie to z definicji temperatura, powyżej której zanika spontaniczne namagnesowanie materiału. Oddziela ona obszar występowania nieuporządkowanej fazy paramagnetycznej od uporządkowanej fazy ferromagnetycznej. Dla wielu zastosowań półprzewodników magnetycznych konieczne jest występowanie fazy ferromagnetycznej w temperaturach powyżej temperatury pokojowej. Dlatego obecnie trwają intensywne prace zmierzające do otrzymania materiału półprzewodnikowego o jak najwyższej  $T_C$ .

Nasze rozważania mają na celu teoretyczny opis i lepsze zrozumienie fizycznych zjawisk zachodzących w różnych układach, m.in. w strukturach typu FET z kanałem (Ga,Mn)As bez rozpatrywania efektu lokalizacji. Rozpatrujemy ferromagnetyzm wywołany przez dziury pochodzące z płytkich akceptorów w domieszkowanych półprzewodnikach. Oddziaływanie pomiędzy swobodnymi dziurami w paśmie walencyjnym a zlokalizowanymi momentami Mn w przybliżeniu pola średniego można opisać Hamiltonianem:

$$H_{p-d} = \beta \vec{s} \vec{M}(\vec{r}) / g \mu_B, \quad (2.54)$$

gdzie:  $\vec{M}(\vec{r})$  jest namagnesowaniem zlokalizowanych spinów, które posiadają moment magnetyczny o wartości  $-Sg\mu_B$ , spin Mn  $S = 5/2$ ,  $\vec{s}$  - operator spinu dla dziury,  $g = 2$ ,  $\beta$  - całka wymiany,  $\mu_B$  - magneton Bohra ( $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24} J \cdot T^{-1}$ ).

Na opisane powyższym Hamiltonianem (2.54) oddziaływanie w dużym stopniu ma wpływ sprzężenie spin-orbita oraz anizotropia dynamiki dziur. Dobrym sposobem uwzględnienia tych efektów w obliczeniach jest wykorzystanie modelu  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$ . Dokładna postać macierzy  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$  opisującej oddziaływanie wymienne p-d została wypisana w podrozdziale 2.4.3 tej rozprawy.

Podążając za wskazówkami zawartymi w artykułach [78], [79], pierwszym krokiem do wyznaczenia temperatury Curie jest sprawdzenie w jaki sposób funkcjonal energii swobodnej Ginzburga-Landau'a  $F$  zależy od namagnesowania ( $\vec{M}(\vec{r})$ ) zlokalizowanych spinów. Dziurowy

wkład do  $F$  ( $F_c(\vec{M}(\vec{r}))$ ) może zostać wyliczony po zdiagonalizowaniu Hamiltonianu  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$  poszerzonego o część opisującą oddziaływanie wymienne pomiędzy dziurami a jonami magnetycznymi, a następnie obliczenie funkcji rozdziału  $Z$ . Część funkcjonału energii swobodnej pochodząca od zlokalizowanych spinów może zostać zapisana następująco:

$$F_S[M] = \int_0^M dM_0 H(M_0), \quad (2.55)$$

przy czym  $H(M_0)$  wyznaczyć można z formuły opisującej zależność magnetyzacji od pola magnetycznego  $H$  przy braku nośników:

$$M_0(H) = g\mu_B S N_0 x_{eff} B_S [g\mu_B H / k_B (T + T_{AF})], \quad (2.56)$$

( $B_S$  oznacza funkcję Brillouina,  $T_{AF}(x) = T_{eff}(x) - T$  pochodzi od krótkozasięgowej nadwymiany antyferromagnetycznej między jonami Mn wywołanej oddziaływaniem p-d (opisuje wkład oddziaływań antyferromagnetycznych do temperatury Curie-Weissa), natomiast  $x_{eff}$  oraz  $T_{eff}$  są parametrami wyznaczanymi empirycznie i uwzględniona jest w nich wspomniana nadwymiana antyferromagnetyczna. (Hybrydyzacja p-d skutkuje nadwymianą, która jest krótko zasięgowym oddziaływaniem pomiędzy spinami jonów magnetycznych np. manganu i jest skutkiem polaryzacji elektronów pasm zajętych. Takie oddziaływanie wymienne antyferromagnetyczne występuje głównie w półprzewodnikach niedomieszkowanych II-VI).

Zminimalizowanie  $F[M] = F_C[M] + F_S[M]$  ( $F_C[M]$ - wkład obliczony przez diagonalizację macierzy  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  rozszerzonej o macierz oddziaływania wymiennego) względem namagnesowania  $M$  przy ustalonych  $T$ ,  $H$  oraz koncentracji dziur  $p(z)$  pozwoli uzyskać formułę na wartość namagnesowania  $M(T, H)$  w przybliżeniu pola średniego:

$$M = \mu_g \mu_B S N_0 x_{eff} B_S \left[ \frac{g\mu_B (-\partial F_c[M] / \partial M + H)}{k_B (T + T_{AF})} \right]. \quad (2.57)$$

Idąc dalej, rozpatrzmy sytuację, w której temperatura bliska jest  $T_C$ . W takim przypadku namagnesowanie  $M$  będzie przyjmować małe wartości, a funkcjonał:  $F_C[M] - F_C[0] \sim M^2$ . Przepisując tę zależność i wprowadzając spinową gęstość stanów otrzymujemy:

$$F_C[M] = F_C[0] - A_F \rho_S \beta^2 M^2 / (8g^2 \mu_B^2). \quad (2.58)$$

Spinowa gęstość stanów  $\rho_S$  jest związana z magnetyczną podatnością nośników (ang. carrier magnetic susceptibility) zgodnie z relacją:

$$\chi_S = A_F (g^* \mu_B)^2 \rho_S / 4$$

oraz może zostać wyznaczona po obliczeniu  $F_C[M]$ . Po rozwinięciu funkcji Brillouina względem  $M$  otrzymamy formułę:

$$T_C = x_{eff} N_0 S(S+1) \beta^2 A_F \rho_S (T_C) / 12k_B - T_{AF}, \quad (2.59)$$

gdzie:

$x_{eff}$  - efektywna koncentracja jonów magnetycznych uwzględniająca efekty kompensacji spowodowane defektami,

$A_F$  - parametr Fermiego (ang. Fermi liquid parameter),

$\rho_S$  - spinowa gęstość stanów

$k_B$  - stała Boltzmanna

$N_0$  - koncentracja kationów.

Należy podkreślić, że formuła 2.59 odzwierciedla naturę ferromagnetyzmu w (Ga,Mn)As wywołanego swobodnymi nośnikami. Dlatego jak można było się spodziewać wyznaczona  $T_C$  jest proporcjonalna zarówno do koncentracji jak i spinu jonów magnetycznych.

### 2.4.3 Hamiltonian oddziaływania wymiennego p-d

Przechodząc do metody  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , Hamiltonian (o wymiarze  $6 \times 6$ ) oddziaływania wymiennego p-d dla materiałów o strukturze blendy cynkowej w bazie:

$$\begin{aligned}
 u_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(X + iY) \uparrow, \\
 u_2 &= i\frac{1}{\sqrt{6}}[(X + iY) \downarrow - 2Z \uparrow], \\
 u_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}[(X - iY) \uparrow + 2Z \downarrow], \\
 u_4 &= i\frac{1}{\sqrt{2}}(X - iY) \downarrow, \\
 u_5 &= \frac{1}{\sqrt{3}}[(X + iY) \downarrow + Z \uparrow], \\
 u_6 &= i\frac{1}{\sqrt{3}} - [(X - iY) \uparrow + Z \downarrow].
 \end{aligned} \tag{2.60}$$

(gdy  $X, Y, Z$  są amplitudami Kohna-Luttingera, które pod wpływem operacji symetrii grupy punktowej przekształcają się jak funkcje falowe atomu wodoru  $p_x, p_y, p_z$ ) ma następującą postać [79]:

$$H_{p-d} = B_G.$$

$$\begin{bmatrix}
 3b_x w_z & i\sqrt{3}b_x w_- & 0 & 0 & \sqrt{6}b_x w_- & 0 \\
 -i\sqrt{3}b_x w_+ & (2b_z - b_x)w_z & 2ib_z w_- & 0 & 2\sqrt{2}(b_x + b_z)w_z & -\sqrt{2}b_z w_- \\
 0 & -2ib_z w_+ & -(2b_z - b_x)w_z & i\sqrt{3}b_x w_- & \sqrt{2}b_z w_+ & -\sqrt{2}i(b_x + b_z)w_z \\
 0 & 0 & -i\sqrt{3}b_x w_+ & -3b_x w_z & 0 & -\sqrt{6}b_x w_+ \\
 \sqrt{6}b_x w_+ & -\sqrt{2}i(b_x + b_z)w_z & \sqrt{2}b_z w_- & 0 & -(2b_x - b_z)w_z & ib_z w_- \\
 0 & -\sqrt{2}b_z w_+ & \sqrt{2}i(b_x + b_z)w_z & -\sqrt{6}b_x w_- & -ib_z w_+ & (2b_x - b_z)w_z
 \end{bmatrix}, \tag{2.61}$$

gdzie parametr rozszczepienia  $B_G$  obliczany jest za pomocą formuły:

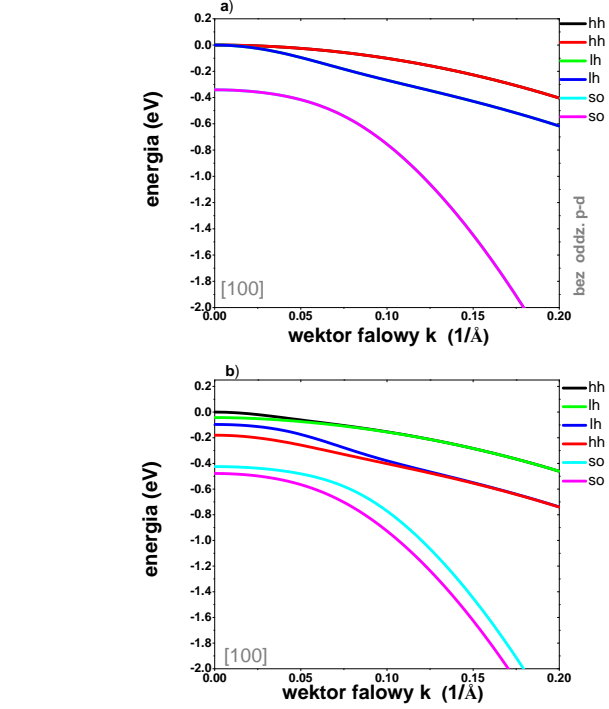
$$B_G = \frac{\beta \vec{M}}{6g\mu_B}, \quad (2.62)$$

a kolejne:

$$w_z = M_z/M, w_{\pm} = (M_x \pm iM_y)/M,$$

$$b_z = \beta_z/\beta, b_x = \beta_x/\beta.$$

W przypadku materiałów kubicznych stałe  $b_z = b_x = 1$ , namagnesowanie zostało oznaczone  $\vec{M}$ , natomiast cała oddziaływania wymiennego jako  $\beta$ . Hamiltonian  $H_{p-d}$  pozwala na wybór dowolnego kierunku namagnesowania i jest uogólnieniem wcześniejszych osiągnięć [94]. Ponieważ w pakiecie numerycznym *nextnano*<sup>3</sup> bazą Hamiltonianu  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  jest: ( $s \uparrow, s \downarrow, x \uparrow, y \uparrow, z \uparrow, x \downarrow, y \downarrow, z \downarrow$ ) należy odpowiednio zmienić bazę macierzy  $H_{p-d}$ :



Rysunek 2.9: Zależność dyspersyjna dla objętościowego kryształu GaAs (a) oraz (Ga,Mn)As (b) wyznaczona w kierunku [100], przy  $|B_G| = 0.03 \text{ eV}$  oraz namagnesowaniu w kierunku  $y$ . Symbolami hh, lh, so oznaczono kolejno pasma dziur ciężkich, lekkich oraz split-off.

$$H'_{p-d} = S^+ H_{p-d} S, \quad (2.63)$$

gdzie:  $H'_{p-d}$  jest macierzą w nowej bazie,  $H_{p-d}$  macierzą w starej bazie, natomiast  $S$  to macierz unitarna macierz opisująca zmianę bazy. Należy również zauważyć, że w opisanym Hamiltonianie p-d nie występuje zależność od wektora falowego  $\vec{k}$ , dzięki czemu problem nie komplikuje się dla struktur niejednorodnych.

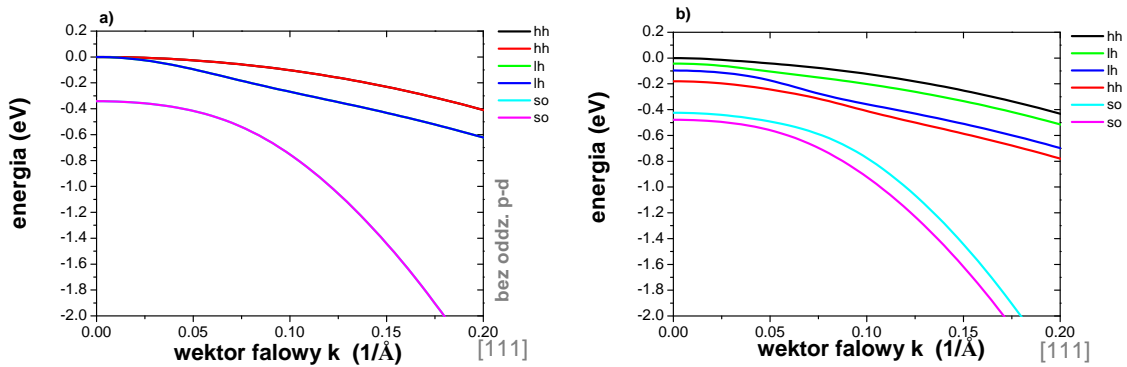
Celem uzupełnienia przejdziemy teraz do opisu Hamiltonianu oddziaływania wymiennego p-d dla materiałów o strukturze wurcytu. Zgodnie z artykułem [79] ma on postać:

$$H_{p-d} = 3B_G \cdot \begin{bmatrix} b_x w_z & 0 & 0 & 0 & b_x w_- & 0 \\ 0 & b_x w_z & 0 & b_x w_- & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_z w_z & 0 & 0 & b_z w_- \\ 0 & b_x w_+ & 0 & -b_x w_z & 0 & 0 \\ b_x w_+ & 0 & 0 & 0 & -b_x w_z & 0 \\ 0 & 0 & b_z w_+ & 0 & 0 & -b_z w_z \end{bmatrix}, \quad (2.64)$$

w bazie:

$$\begin{aligned}
 u_1 &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(X + iY) \uparrow, \\
 u_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(X - iY) \uparrow, \\
 u_3 &= Z \uparrow, \\
 u_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(X - iY) \downarrow, \\
 u_5 &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(X + iY) \downarrow, \\
 u_6 &= Z \downarrow.
 \end{aligned} \tag{2.65}$$

W celu unaocznienia wpływu oddziaływania wymiennego p-d na strukturę elektronową półprzewodników oraz przetestowania zmian wprowadzonych do pakietu numerycznego *nextnano*<sup>3</sup> wyznaczone zostały zależności  $E(\vec{k})$  dla wybranych kryształów objętościowych. Krzywe na rys. 2.9 oraz 2.10 ilustrują zależność dyspersyjną dla kryształów objętościowych *GaAs* oraz *(Ga,Mn)As* wykreśloną w kierunkach  $[100]$ ,  $[111]$  (bez naprężeń). Rachunki zostały wykonane w ramach przybliżenia  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$ . Wykorzystano następujące wartości parametrów Dresselhausa:  $L = -16.22 [\frac{\hbar^2}{2m}]$ ,  $M = -3.65 [\frac{\hbar^2}{2m}]$ ,  $N = -12.49 [\frac{\hbar^2}{2m}]$  oraz stałą rozszczepienia spin-orbita  $\Delta_{so} = 0.341 \text{ eV}$ . Wartość parametru  $|B_G|$  w tym wypadku wynosi  $30 \text{ meV}$ , co odpowiada magnetyzacji nasycenia dla zawartości manganu w arsenku galu równej 5%. Porównując krzywe dyspersyjne widać w jaki sposób oddziaływanie wymienne zmienia zależność  $E(\vec{k})$  powodując rozszczepienie pasm dziurowych i tym samym zniesienie degeneracji spinowej. Dodatkowo następuje zmiana kolejności pasm: jedno z pasm ciężko dziurowych przesuwa się poniżej pasm lekkich dziur.



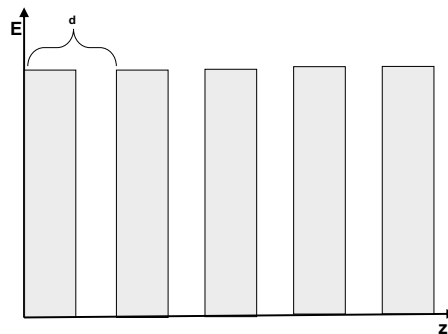
Rysunek 2.10: Zależność dyspersyjna dla objętościowego kryształu *GaAs* (a) oraz *(Ga,Mn)As* (b) wyznaczona w kierunku  $[111]$ , gdzie założono  $|B_G| = 0.03 \text{ eV}$  oraz namagnesowanie w kierunku  $y$ .



## 2.5 Supersieci półprzewodnikowe

### 2.5.1 Pierwsze supersieci

Większość właściwości kryształów związana jest z okresowością ich struktury. Idealny kryształ tworzy się poprzez nieskończone regularne powtarzanie w przestrzeni identycznych elementów strukturalnych. Szerokość pasma walencyjnego, przewodnictwa oraz wzbronionego, a także zachowanie krzywej dyspersyjnej półprzewodników są rezultatem okresowości sieci krystalicznej i położenia atomów w komórce elementarnej. Omawiane w tym rozdziale supersieci powstają dzięki powtarzaniu podstawowej komórki utworzonej z pewnej sekwencji warstw różnych materiałów półprzewodnikowych. Pierwsze supersieci półprzewodnikowe zostały zaproponowane przez J. C. Slatera w latach pięćdziesiątych XX wieku [81]. Supersieci są nadal przedmiotem wielu badań, przede wszystkim z uwagi na ich zastosowanie w przyrządach optoelektronicznych. Od pewnego czasu wzrosło zapotrzebowanie na fotodetektory czułe na promieniowanie podczerwone z zakresu  $3\text{--}5\mu\text{m}$  (średnia podczerwień) działające bez potrzeby schładzania takiego układu. Obiecującym kandydatem (alternatywą dla materiału HgCdTe) mogącym pomóc w konstruowaniu takich urządzeń są supersieci InAs/GaSb [82], ponieważ te materiały tworzą supersieci o budowie typu II i przerwa energetyczna może być dopasowywana do żądanej wartości poprzez zmianę grubości warstw. Ponadto możliwe jest wydłużenie życia nośników, co prowadzi do zwiększenia czułości detektora [83]. Współczesne technologie wytwarzania supersieci pozwalają na produkowanie tych struktur półprzewodnikowych z dokładnością nawet do jednej warstwy atomowej. Najprostszym przykładem supersieci pół-



Rysunek 2.11: *Budowa prostej supersieci półprzewodnikowej złożonej z naprzemiennie ułożonymi warstwami studni i bariery, gdzie  $d$  jest okresem supersieci.*

przewodnikowej może być periodycznie powtarzający się układ dwóch warstw (np. studni i bariery pokazany na rysunku 2.11). Możliwe jest wytwarzanie supersieci, w których powielany jest układ więcej niż dwóch warstw. Takie struktury nazywane są supersieciami z bazą.

L. Esaki i R. Tsu w 1969 roku teoretycznie przeanalizowali jednowymiarowe supersieci [84], [85] oraz zaproponowali, aby były one konstruowane z dobrze znanych materiałów. Wy-

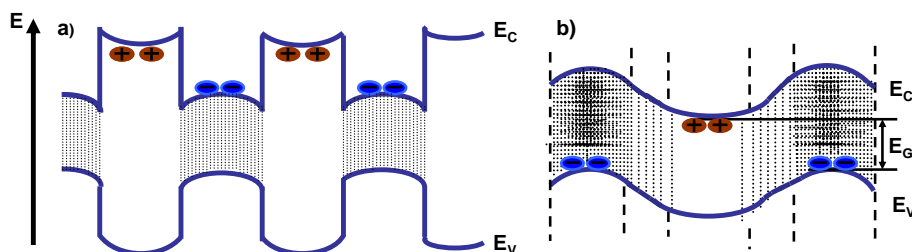
odrębnili oni dwa rodzaje supersieci:

- supersieć domieszkowana - tworzona poprzez modulację domieszki w półprzewodniku,
- supersieć heterozłączowa - zbudowana z dwóch półprzewodników ustawionych naprzemiennie.

Wśród supersieci domieszkowanych rozróżnia się supersieci modulacyjnie domieszkowane, zbudowane z dwóch różnych półprzewodników, przy czym ten o większej przerwie energetycznej jest domieszkowany silnie donorami, a drugi (o mniejszej przerwie) jest prawie samoistny: rys. 2.12 a oraz supersieci *nipi* (rys. 2.12 b). Te ostatnie zbudowane są ze złącz n-i-p-i, a dokładniej jest to ten sam półprzewodnik domieszkowany okresowo i na przemian donorami i akceptorami. Pomiedzy warstwami domieszkowanymi znajdują się warstwy półprzewodnika samoistnego (i). Położenie dna pasma przewodnictwa oraz wierzchołka pasma walencyjnego zmienia się okresowo. Ponadto elektrony i dziury są przestrzennie oddzielone, więc jest małe prawdopodobieństwo ich rekombinacji. W supersieciach modulacyjnie domieszkowanych elektrony z silnie domieszkowanej donorami warstwy przedostają się do samoistnego półprzewodnika i w studniach kwantowych tworzą gaz elektronowy o dużej koncentracji.

Rodzaj drugi dzieli się dodatkowo na dwa typy ze względu na położenie pasma walencyjnego oraz przewodnictwa względem siebie. Główną różnicą między Typem I i II jest fakt, iż w przypadku Typu I studnie dla elektronów oraz studnie dla dziur znajdują się w tym samym obszarze. Jest więc możliwe oddziaływanie elektronów (czy dziur) z pasm przewodnictwa (walencyjnych) sąsiadujących ze sobą półprzewodników. W supersieciach drugiego rodzaju (Typ II) przerwy energetyczne półprzewodników wchodzących w ich skład częściowo się przekrywają - prawdopodobne jest oddziaływanie nośników z różnych pasm energetycznych, tzn. elektrony (dziury) z pasma przewodnictwa (walencyjnego) mogą oddziaływać z dziurami (elektronami) z sąsiednich warstw półprzewodnikowych.

Pierwsze próby wyhodowania supersieci zostały podjęte w latach 70-tych zeszłego wieku



Rysunek 2.12: Schemat supersieci modulacyjnie domieszkowanej (a) oraz supersieci domieszkowanej typu *nipi* (b).

([86], [87]) (były to struktury typu  $GaAs/GaAs_{1-x}P_x$ ,  $0.1 \leq x \leq 0.5$ , a duże niedopasowanie sieci powodowało na początku spore problemy). Kolejno zaczęto hodować SL  $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ , a następnie nowe, ulepszone metody wzrostu (MBE, MOCVD) umożliwiły wytwarzanie struktur z dużo szerszej bazy materiałów.

Potencjał odczuwalny przez elektrony oraz dziury poruszające się wzdłuż osi  $z$  w supersieciach jest periodyczny:

$$V(z + d) = V(z) \quad (2.66)$$

i ma okres  $d$  znacznie przekraczający stałą sieci krystalicznej. Warunkiem koniecznym istnienia supersieci jest wymóg, aby średnia droga swobodna nośnika w kryształach była dużo większa niż okres jej periodycznego potencjału. Supersieci są układem pośrednim pomiędzy studnią kwantową (czy kilkoma studniami) a półprzewodnikiem objętościowym. Stany elektronowe (dziurowe) nie są w tym przypadku zlokalizowane przestrzennie jak w QW, a z drugiej strony występuje przerwa wzbroniona jak w heterostrukturach.

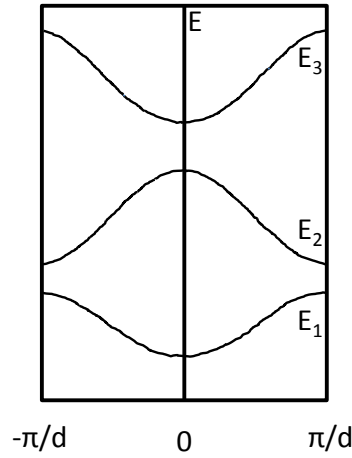
Na rys. 2.11 przedstawiona została supersieć z płaskimi pasmami. W rzeczywistości studnie oraz bariery mają bardziej skomplikowane profile, ponadto masy efektywne w studni i barierze mogą się różnić. W celu zrozumienia podstawowych zjawisk w supersieciach dość często stosuje się model Kroninga- Penneya, który jest podstawowym modelem do opisu jednowymiarowych kryształów w fizyce ciała stałego. W naszym przypadku należy zmodyfikować ten model zastępując masę swobodnego elektronu masą efektywną. Według modelu Kroniga-Penneya każdy poziom energetyczny pojedynczej studni  $E_i$  dzieli się na  $N$  poziomów, gdzie  $N$  jest liczbą studni w supersieci. Powodem tego rozszczepienia jest tunelowanie elektronu poprzez te studnie. W przypadku układu z  $N$  studniami, które są od siebie oddzielone grubymi wysokimi barierami, pierwsze przybliżenie daje wynik, w którym poziomy energetyczne pokrywają się z ich poziomami odpowiadającymi pojedynczym studniom, są jednak  $N$ -krotnie zdegenerowane. Tunelowanie elektronu poprzez studnie łamie degenerację, co powoduje rozszczepienie danego poziomu na  $N$  poziomów z jedną wspólną wszystkim studniom funkcją falową. Dzięki temu elektron może znaleźć się w dowolnym z tych stanów w dowolnej studni. Okresowość w przypadku supersieci powoduje, że właściwości układu nie zmieniają się, w przypadku gdy elektron przesuwany jest o pojedynczy okres lub całkowitą wielokrotność okresu supersieci. Stosując ten warunek do funkcji falowej otrzymujemy na mocy twierdzenia Blocha:

$$\Psi(z + n d) = C_n \Psi(z) = e^{i q n d} \Psi(z), \quad (2.67)$$

gdzie  $q$  jest jednowymiarowym wektorem falowym, a  $n$  liczbą całkowitą. Funkcje falowe  $\Psi(z)$  odpowiadające różnym stanom w tym samym paśmie różnią się wartościami wektora falowego, stąd  $q$  jest liczbą kwantową dla tego układu. Zakładając, że długość supersieci wynosi  $N d$  i korzystając z periodycznych warunków brzegowych otrzymujemy:

$$\Psi(z + N d) = \Psi(z). \quad (2.68)$$

Wynika stąd, że  $e^{i q N d} = 1$  oraz  $q = [(2\pi/N d)p]$ ,  $p = 1, 2, \dots, N$ . Z ostatniej zależności można



Rysunek 2.13: *Zarys kształtu minipasm supersieci półprzewodnikowej.*

wywnioskować, iż całkowita liczba stanów wynikających z oddziaływania  $N$  identycznych, izolowanych od siebie poziomów pochodzących od pojedynczych studni, jest taka sama jak liczba studni danej supersieci (spin nie jest uwzględniony). Wartości sąsiednich wektorów falowych  $q$  różnią się o  $2\pi/Nd$ , natomiast I Strefa Brillouina dla elektronów w supersieci zawiera się w przedziale:  $\{-\frac{\pi}{d}, \frac{\pi}{d}\}$ . Energia  $E$  jest periodyczna. W przypadku, gdy  $N$  izolowanych studni kwantowych jest sprzężonych ze sobą poprzez efekty tunelowania formując w ten sposób supersieć, to każdy poziom energetyczny pojedynczej takiej izolowanej studni przekształca się w pasmo energetyczne zawierające  $N$  poziomów. Periodyczność powoduje, iż każde pasmo jest charakteryzowane przez jednowymiarowy wektor falowy  $q$ , w ten sposób  $i$ -temu poziomowi odpowiada pasmo  $E_i(q)$ . Ponieważ prawdopodobieństwo tunelowania wzrasta wraz ze wzrostem indeksu poziomu  $i$ , szerokość pasm również wzrasta z  $i$ . Najwyższe pasmo jest więc tym najniższym. Typową strukturę supersieci przedstawia rys. 2.13. Pasma zostały utworzone przez dozwolone energie elektronu i nazywa się je minipasmami. Oddzielone są one od siebie przerwami wzbronionymi. Zmiana szerokości warstw budujących supersieć wpływa na położenie oraz rozmiar minipasm, a także przerwy wzbronionej czy mas efektywnych nośników. Wynikające stąd możliwości manipulacji tymi strukturami pozwalają na wykorzystywanie supersieci w rozwoju różnych układów półprzewodnikowych.

W rozdziale przedstawiono podstawy teoretyczne opisu struktur półprzewodnikowych analizowanych w niniejszej rozprawie doktorskiej. Zaprezentowana została metoda  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  pozwalająca na wyznaczanie struktury elektronowej zarówno układów jednorodnych jak i niejednorodnych. W ramach tej teorii przedstawiono również 'ściśłą' metodę Burta-Foremana z niesymetryzowanym Hamiltonianem  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , która może być stosowana do modelowania i badania heterostruktur o kierunku wzrostu różnym od kierunków kubicznych lub podstawowych

w strukturach heksagonalnych. Ponadto przybliżono model Zenera, który wraz z teorią pola średniego pozwala na wyznaczanie temperatury Curie półprzewodników półmagnetycznych takich jak (Ga,Mn)As.



## Rozdział 3

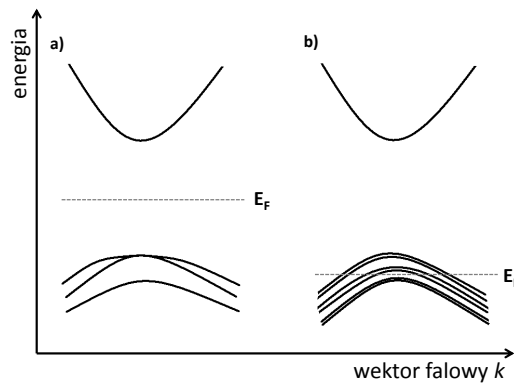
# STRUKTURY Z WARSTWĄ (Ga,Mn)As

Odkrycie ferromagnetyzmu w materiałach o strukturze blendy cynkowej z dodatkowymi atomami Mn zainicjowało badania nad dotąd niedostępnymi kombinacjami układów półprzewodnikowych. Gdy jednak badania eksperymentalne pokazały możliwość kontroli temperatury Curie w tych materiałach za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego (a więc możliwość kontroli właściwości magnetycznych), pojawiła się szansa na wykorzystanie materiałów DMS w urządzeniach użytkowych do zapisu informacji w nowy, o wiele szybszy sposób. Głównym celem stało się poszukiwanie ferromagnetyzmu w półprzewodnikach półmagnetycznych funkcjonujących w temperaturze pokojowej. W tej części rozprawy poruszony został problem realistycznego opisu struktur FET z kanałem (Ga,Mn)As i możliwości manipulacji temperaturą Curie w tych układach, a także przeprowadzono obliczenia struktury elektronowej studni kwantowych oraz supersieci z warstwą DMS.

### 3.1 Półprzewodnik półmagnetyczny (Ga,Mn)As

Od pierwszych badań nad półprzewodnikami ferromagnetycznymi w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku upłynęło już sporo czasu [95], jak również od pierwszego wyniku ukazującego możliwość kontroli zewnętrznym polem elektrycznym ferromagnetyzmu wywołanego nośnikami [96]. Najlepiej rozpoznawalnym przedstawicielem rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych jest arsenek galu z manganem. Idealny półprzewodnik (Ga,Mn)As zbudowany jest z komórek GaAs o strukturze blendy cynkowej, w którym część jonów galu zostało zastąpione atomami manganu, które są losowo rozmieszczone w materiale. Pomiary rentgenowskie wykazują, iż siatka sieci (Ga,Mn)As zwiększa się liniowo ze wzrostem koncentracji manganu, a więc spełnione jest prawo Vegarda dla stopów. Atomy manganu wprowadzają spin o wartości  $S = \frac{5}{2}$  i zachowują się jak akceptory. Nie tworzą one jednak oddzielnej, zorganizowanej podsieci.

Uzyskanie porządku ferromagnetycznego wymaga, aby co najmniej 2% jonów Ga zostało zastąpione przez jony manganu, a wszystko w celu otrzymania odpowiedniej ilości nośników. Potrzebne jest wzrastanie krysztalu za pomocą MBE w relatywnie niskiej temperaturze ( $T_{\text{substrate}} \approx 250^\circ\text{C}$ ), aby dostatecznie duża liczba atomów manganu mogła zostać wprowadzona do sieci arsenku galu bez uzyskania termodynamicznie bardziej stałej fazy metalicznej MnAs. Z drugiej strony należy mieć świadomość, że wspomniana niska temperatura podczas wzrostu jest powodem licznych punktowych defektów. Najbardziej znaczące defekty to antypołożeniowe atomy arsenu w pozycjach Ga, luki w położeniach galu [102] oraz międzywęzłowe defekty, zachowujące się jak podwójne donory i kompensujące znaczną część wolnych dziur (osłabiają oddziaływanie zachodzące za pośrednictwem dziur, a także są antyferromagnetycznie sprzężone z najbliższymi jonami manganu) [97]. Ta kompensacja dziur utrudnia formowanie się porządku ferromagnetycznego. Powzrostowe wygrzewanie materiału w temperaturach podobnych do temperatury wzrostu (około  $200^\circ\text{C}$ ) prowadzi do usunięcia niekorzystnych międzywęzłowych atomów Mn, podwyższając w ten sposób temperaturę Curie  $T_C$  [101]. Jednakże  $T_C$  wykazuje różne zachowanie w zależności od sposobu wygrzewania: kilkugodzinne wygrzewanie powoduje wzrost temperatury Curie (po pozbyciu się międzywęzłowych Mn poprzez ich dyfuzję z wnętrza warstwy do wolnej powierzchni, gdzie następuje ich pasywacja [105]), a z drugiej strony wydłużenie czasu wygrzewania ją obniża (nieznane powody) [103], [104]. Dzięki odpowiednio dobranemu procesowi wygrzewania może wzrosnąć koncentracja dziur [99], co skutkuje podwyższeniem wartości  $T_C$ .



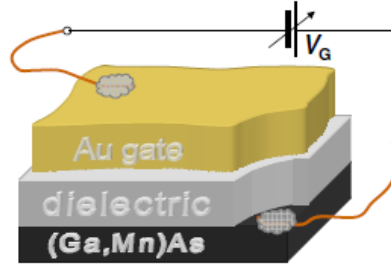
Rysunek 3.1: Szkic struktury elektronowej krysztalów objętościowych GaAs (a) oraz (Ga,Mn)As (b). Widoczna jest zmiana (porównując do arsenku galu) położenia poziomu Fermiego oraz rozszczepienie pasma walencyjnego w przypadku materiału (Ga,Mn)As spowodowane oddziaływaniem wymiennym p-d.

Mimo, iż nadal nie udało się uzyskać  $T_C$  dla (Ga,Mn)As o wartości powyżej temperatury pokojowej (zaobserwowano 190 stopni Kelwina [106]), jednakże zrozumienie procesów fizycznych zachodzących w tym materiale pozwoli przewidzieć zastosowanie go w urządze-



niach spintronicznych. Ponadto badania poświęcone temu półprzewodnikowi mogą pomóc w wyszukiwaniu nowych materiałów typu DMS.

### 3.2 Opis badanej struktury

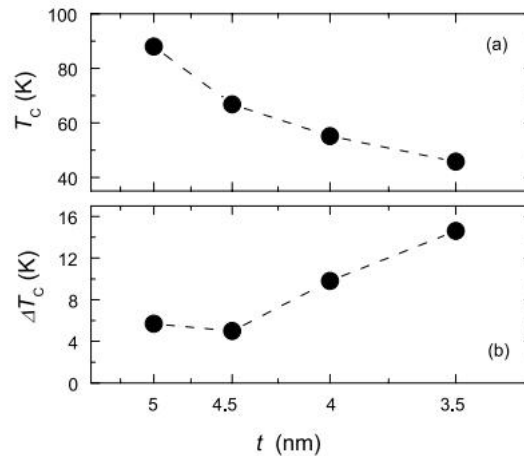


Rysunek 3.2: Schemat badanej struktury FET z kanałem (Ga,Mn)As [90].

Podstawą wyjściową do prac teoretycznych przedstawionych w niniejszym rozdziale rozprawy były prace eksperymentalne poświęcone strukturom tranzystorowym zawierającym cienkie warstwy (Ga,Mn)As [92],[93], [91]. Badane próbki zostały wyhodowane metodą MBE [90]. Cienka 3.5 nm warstwa (Ga,Mn)As i 4 nm arsenku galu rosły w temperaturze 195 °C, a następnie bufor: 30 nm  $Al_{0.8}Ga_{0.2}As$  oraz 30 nm GaAs były wzrastane kolejno w temperaturze 220 °C oraz 560 °C na półizolującym podłożu z GaAs (001). Po zamocowaniu kontaktu z indu na powierzchni warstwy kanału (Ga,Mn)As, metodą ALD nałożono warstwę izolatora o wysokiej

stałej dielektrycznej  $\kappa$  (w temperaturze 130 °C). Dane doświadczalne wykazują, iż pomimo niskiej temperatury osadzania, obserwuje się zwiększenie od około 30%, do nawet 100% wartości temperatury Curie, spowodowane wzrostem ilości dziur czy też efektywnej koncentracji manganu.

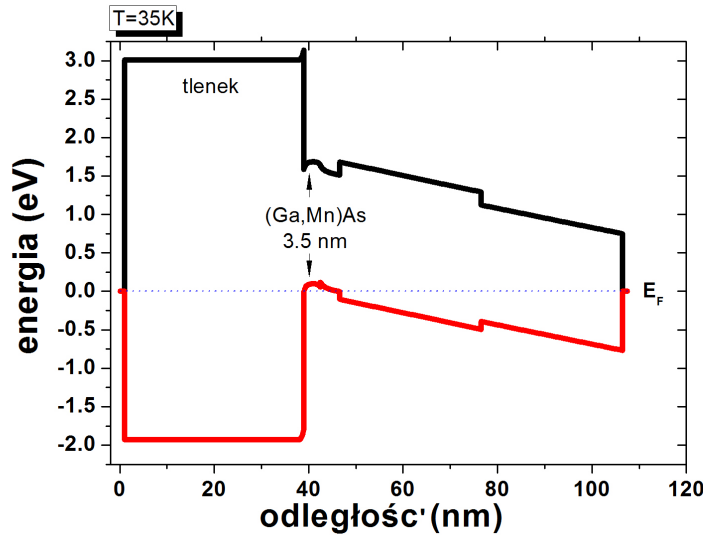
Przed nałożeniem 3 nm Cr/50 nm Au warstwy bramki, w celu uzyskania żądanej geometrii, struktury zostały przykryte przez szeroki na około 0.5 mm pasek fotorezystu. Na koniec zostały przymocowane



Rysunek 3.3: Eksperymentalnie zmierzona zależność temperatury Curie (a) oraz zmiany  $T_C$  (b) od szerokości kanału (Ga,Mn)As w tranzystorze FET z warstwą tlenku  $Al_2O_3$  [92].

ostatnie elektryczne przewody (do kanału (Ga,Mn)As oraz elektrody ze złota). Wybór struktury odpowiedniej do pomiarów polegał na sprawdzeniu czy w temperaturze pokojowej, przy przyłożonym napięciu  $\pm 4V$ , kondensator (którym jest rozpatrywany układ) wykazuje prądy wyciekania o wartości poniżej  $100 pA/cm^2$ . Do tak wyhodowanej i zaprojektowanej struktury możliwe jest przyłożenie pola elektrycznego rzędu  $4 - 5 MV/cm$  (co odpowiada przyłożonemu napięciu bramki o wartości około  $12 - 15V$ , w przypadku gdy warstwa izolatora jest szerokości około  $50 nm$ , a jego stała dielektryczna wynosi  $\kappa \cong 20$ ).

Modelowana numerycznie struktura składała się z grubej warstwy izolatora ( $40 nm$ )  $Al_2O_3$ ,  $3.5 nm$  studni (Ga,Mn)As o koncentracji kationów Mn  $7 \pm 1\%$ , a następnie cienkiej warstwy GaAs, szerokiej bariery  $Al_xGa_{1-x}As$  i bufora z arsenku galu. Całość wzrastała na podłożu z arsenku galu GaAs w kierunku  $[001]$ . Warstwa tlenku została dobrana w ten sposób, aby umożliwić przyłożenie do bramki napięcia  $\pm 12V(15V)$ , co jest równoważne przyłożonemu polu elektrycznemu o wartości  $\mathcal{E}_G = V_G/d$  około  $3 - 4 MVcm^{-1}$  [90]. Wcześniejsze próby manipulowania temperaturą Curie za pomocą zewnętrznego pola [91], [92] uświadomiły znaczący wpływ szerokości kanału tranzystora FET oraz wyboru tlenku na możliwość zmiany  $T_C$ . Pomiary wykonane na grupie tranzystorów z kanałem (Ga,Mn)As o szerokości  $3.5, 4, 4.5, 5 nm$  pokazały największą  $\Delta T_C$  równą  $15K$  (liczoną jako różnica pomiędzy wartością  $T_C$  dla  $5 MV/cm$  a  $-5 MV/cm$ ) w przypadku tranzystora z  $3.5$  nanometrowym kanałem (rys. 3.3) [92]. Założono jednorodny rozkład nośników. Obliczenia zostały wykonane w temperaturze



Rysunek 3.4: Wyznaczony za pomocą nextnano<sup>3</sup> schemat układu pasm struktury FET z  $3.5 nm$  kanałem (Ga,Mn)As. Kolorem czarnym oznaczono pasmo przewodnictwa, czerwonym walencyjne, natomiast linią przerywaną poziom Fermiego  $E_F$ .

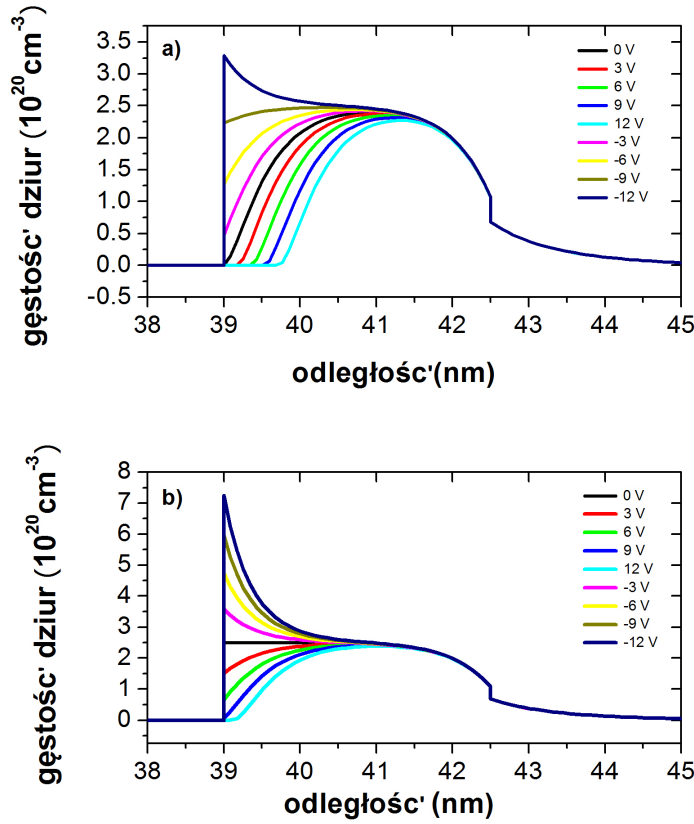
35 K. Rysunek 3.4 przedstawia schemat opisanej struktury bez przyłożonego napięcia. Stany

powierzchniowe w GaAs powodują znany efekt 'przypięcia' (ang. Fermi level pinning) poziomu Fermiego w okolicy środka przerwy energetycznej GaAs, co daje widoczne przechylenie struktury. Ponadto poziom Fermiego (oznaczony tutaj czarną linią przerywaną) umieszczony został głęboko w paśmie walencyjnym (Ga,Mn)As.

### 3.2.1 Rola stanów powierzchniowych na interfejsie (Ga,Mn)As/tlenek

Zmniejszanie przyrządów półprzewodnikowych powoduje, iż coraz większy wpływ na zachodzące w nich procesy fizyczne ma powierzchnia budujących je elementów. Powierzchnia ograniczająca próbkę zakłóca periodyczność sieci krystalicznej powodując powstawanie dyskretnych stanów, które nie są dostępne dla kryształu objętościowego. Rzeczywiste powierzchnie ciał stałych zazwyczaj posiadają na powierzchni zewnętrznej warstwę adsorbowanych atomów oraz cząstek domieszkowych, skutkiem czego właściwości fizyczne powierzchni są różne od właściwości samego kryształu oraz pojawiają się dyskretny poziomy energetyczne w obszarze przerwy wzbronionej: stany powierzchniowe lub poziomy Tamma [88]. Poziomy powierzchniowe mogą spełniać funkcje donorów, akceptorów lub centrum rekombinacji. I.Y. Tamm w 1932 roku [89] wykazał teoretycznie istnienie stanów powierzchniowych. Naukowiec udowodnił, iż wszystkie dozwolone poziomy energetyczne w nieograniczonym kryształ występują także w kryształ ograniczonym (skończonym), przy czym przerwanie sieci krystalicznej wywołuje powstawanie dodatkowych dyskretnych poziomów w przerwie energetycznej. Te ostatnie spowodowane są zaburzeniem wywołanym powstałą powierzchnią. Ponadto funkcje falowe elektronów zajmujących stany powierzchniowe bardzo szybko zanikają podczas oddalania się od powierzchni. Stąd wniosek, iż elektrony okupujące te stany lokalizują się na powierzchni kryształu. Stany powierzchniowe są źródłem nieskompensowanego ładunku oraz powodują przypięcie poziomu Fermiego w połowie przerwy wzbronionej. Niestety gęstość stanów powierzchniowych oraz kompensacja są nam nieznane, dlatego koncentracja stanów powierzchniowych  $N_i$ , a także koncentracja akceptorów  $N_A$  w (Ga,Mn)As zostały potraktowane jako parametry dopasowania pozwalające uzyskać żądane gęstości dziur  $p(z)$ .

Potencjalny wpływ ładunków powierzchniowych na interfejsie (Ga,Mn)As/tlenek na analizowaną strukturę FET z kanałem (Ga,Mn)As-owym obrazuje rysunek 3.5. Przedstawione są tam krzywe gęstości dziur w funkcji przyłożonego do bramki napięcia w kanale FET w przypadku, gdy uwzględniono obecność stanów powierzchniowych na styku tlenku i (Ga,Mn)As-u (rys. 3.5 a) oraz przy zaniechaniu ich istnienia. Możemy zaobserwować widoczny wpływ tego zjawiska na otrzymane wyniki. Przede wszystkim gęstości dziur dla odpowiednich napięć zmniejszyły o około połowę swoją wartość, gdy założymy występowanie ładunków powierzchniowych. Zjawisko to wpływa w sposób istotny na wartości  $T_C$ , ponieważ obliczana później temperatura Curie zależy wprost proporcjonalnie od gęstości dziur w warstwie półmagnetycznego półprzewodnika. Obecność stanów powierzchniowych została zamodelowana za pomocą cienkiej 1 nm warstwy tlenku domieszkowanej silnie na typ n.



Rysunek 3.5: Gęstości dziur dla struktury FET w przypadku występowania stanów powierzchniowych (a) oraz bez uwzględnienia ich wpływu na badaną strukturę (b).

### 3.2.2 Metoda wyznaczania temperatury Curie oraz namagnesowania

Pierwszym krokiem prowadzącym do znalezienia zależności  $T_C(V_G)$  dla struktury FET z kanałem (Ga,Mn)As jest wyznaczenie gęstości dziur w badanym układzie wzdłuż osi wzrostu  $z$ . Zostało to wykonane za pomocą pakietu numerycznego *nextnano*<sup>3</sup> [32] z użyciem przybliżenia Thomasa-Fermiego. Dzięki temu, że w (Ga,Mn)As średnia droga swobodna nośników jest krótsza niż szerokość kanału, możemy zastosować właśnie to klasyczne podejście, gdyż kwantyzacja nie ma miejsca. Jak wspomniano wcześniej, gęstość stanów powierzchniowych czy kompensacja są nieznane. Dlatego koncentracja stanów powierzchniowych  $N_i$  oraz akceptorów  $N_A$  w (Ga,Mn)As zostały potraktowane jako parametry dopasowania pozwalające wyznaczyć pożądane gęstości dziur  $p(z)$  dające zgodne z wynikami doświadczalnymi wartości ilorazu namagnesowania nasycenia dla danego napięcia  $V_G$  i namagnesowania nasycenia dla  $V_G = 0 \text{ V}$  ( $m_{sat}(V_G)/m_{sat}(0)$ ).

Zgodnie z modelem p-d Zenera [78] temperatura Curie dla badanego układu z cienką

warstwą (Ga,Mn)As może zostać opisana formułą:

$$T_C(V_G) = \int dz T_C[p(z), x_{eff}] \cdot \int dz p^2(z)/\rho_2(p(z))^2, \quad (3.1)$$

która ostatecznie przybiera postać:

$$T_C = S(S+1) \cdot x_{eff} \cdot N_0 A_F \beta^2 \rho_2(p(z)) / (12 k_B L_W(p(z))), \quad (3.2)$$

przy:

$$S = 5/2$$

$x_{eff}$  - efektywna koncentracja manganu w warstwie (Ga,Mn)As

$A_F$  - parametr Fermiego,  $A_F = 1.2$

$\rho_2(p(z))$  - gęstość stanów

$k_B$  - stała Boltzmanna

$\beta$  - całka oddziaływania wymiennego p-d,  $\beta_{(Ga,Mn)As} = -0.054 \text{ eV nm}^3$ ,

$L_W$  - efektywna szerokość kanału w strukturze FET (czyli szerokość części kanału rzeczywiście zajmowanej przez nośniki).

Efektywna koncentracja manganu  $x_{eff}$  została wyznaczona po odjęciu od początkowej wartości  $x$  tych jonów, które nie biorą udziału w oddziaływaniu wymiennym ( $x_i$ ):

$$x_{eff} = x - x_i,$$

$$x_i = \left(x - \frac{N_A}{N_0}\right)/3,$$

gdzie  $x_i$  to koncentracja jonów w położeniach międzywęzłowych nieuczestniczących w oddziaływaniu wymiennym p-d, natomiast  $N_0$  to koncentracja Mn w kationowych położeniach węzłowych.

Chcąc obliczyć temperaturę Curie jako funkcję przyłożonego napięcia bramki  $V_G$ , należy zastanowić się nad sposobem wyznaczenia gęstości dziur  $p(z)$  (przy danym  $V_G$ ), która w tym przypadku nie jest stała i zależy od położenia. Zamiast wybrania największej wartości  $p(z)$  dla danego  $V_G$ , użyta została średnia wartość gęstości dziur w obszarze, dla którego  $p(z) > 0$ :

$$p_{av} = p_2 = \int p(z)/\Delta z dz.$$

Całkowanie zostało wykonane po obszarze  $\Delta z$ . Jest to obszar materiału (Ga,Mn)As oraz warstwy GaAs (jak widać na rysunku 3.6 dziury gromadzą się jedynie w tym obszarze). Gęstość dziur została wyznaczona w jednostkach  $\text{cm}^{-3}$ .

Odwrotną wartość efektywnej szerokości kanału można obliczyć zgodnie z przepisem:

$$1/L_w(V_G) = \int_{z_0}^{z_f} dz p(z)^2/p_2^2, \quad (3.3)$$

natomiast gęstości  $p_2$  oraz  $\rho_2$  (gęstość stanów) zdefiniowane są następująco:

$$p_2(V_G) = \int_{z_0}^{z_f + d_{GaAs}} p(z) dz, \quad (3.4)$$

$$\rho_2(V_G) = \left| \frac{\partial p_2}{\partial E_F} \right|. \quad (3.5)$$

Tak jak wspomniane zostało powyżej, do wyznaczenia gęstości dziur zastosowano przybliżenie Thomasa-Fermiego, zgodnie z którym:

$$p(z) = N_C F_{1/2} \left( \frac{-E_F - E_V}{kT} \right), \quad (3.6)$$

gdzie:  $F_{1/2} \left( \frac{-E_F - E_V}{kT} \right)$  to całka Fermiego, natomiast stała  $N_C = g \cdot \frac{1}{8\pi^{3/2}} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (kT)^{3/2}$ .

Wyznaczeniu zależności namagnesowania nasycenia (ang. areal saturation magnetisation)  $m_S$  jako funkcji napięcia bramki  $V_G$  posłużyła zależność:

$$m_S(V_G) = g\mu_B x_{eff} N_0 S(z_f - z_m), \quad (3.7)$$

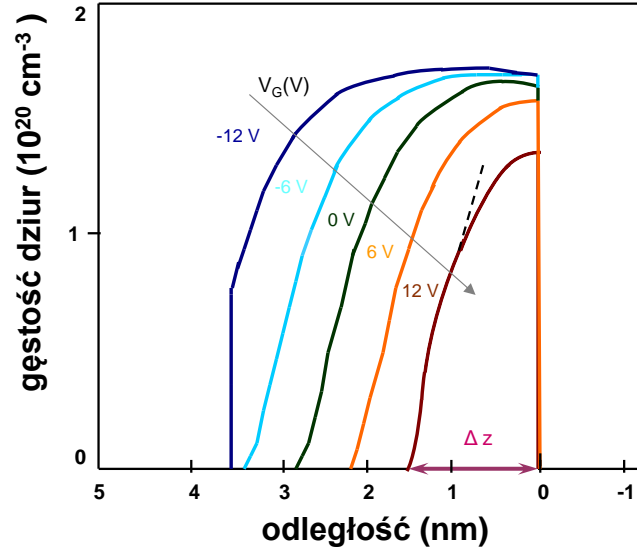
gdy  $z_m$  jest położeniem, w który gęstość dziur przyjmuje wartość  $p(z) = p_m = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Jak wynika z powyższych formuł  $T_C(V_G)$  oraz  $m_S(V_G)$  w znaczący sposób zależą od gęstości dziur w kanale (Ga, Mn)As. Wskazuje to kierunek jaki należy obrać, aby móc manipulować tymi wielkościami przykładając do układu zewnętrzne pole elektryczne. Wpływając na  $p(z)$  uzyskujemy kontrolę nad fazą magnetyczną.

### 3.3 Wyniki modelowania oraz porównane z danymi eksperymentalnymi

W celu znalezienia zależności temperatury Curie oraz namagnesowania od przyłożonego napięcia bramki należy w pierwszej kolejności wyznaczyć gęstości dziur w zależności od tegoż napięcia. Te profile gęstości dziur, dla napięć przyłożonych do bramki struktury FET z zakresu  $\pm 12\text{V}$ , przedstawione na rysunku 3.6, zostały otrzymane z przybliżenia Thomasa-Fermiego za pomocą pakietu numerycznego *nextnano*<sup>3</sup>. Właśnie klasyczne podejście do problemu wydaje się być jak najbardziej poprawne, jeśli (pamiętając o nieporządku zachodzącym materiale (Ga,Mn)As) zauważymy, iż średnia droga swobodna nośników jest mniejsza od szerokości kanału  $d$  oraz  $d \ll L$  (długości koherencji), a to powoduje rozmazanie kwantyzacji i  $\vec{k}_{\parallel}$  (wektor lateralny, czyli w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku wzrostu struktury) nie jest zachowane. Następuje poszerzenie stopni w przypadku dwuwymiarowej gęstości stanów (DOS) spowodowane rozpraszaniem.

Ponieważ gęstość stanów powierzchniowych na styku tlenku i (Ga,Mn)As jest nieznana, jak również stopień kompensacji, koncentracja stanów powierzchniowych  $N_i$  oraz koncentracja akceptorów manganowych  $N_A$  w kanale zostały potraktowane jako parametry dopasowania, które pozwoliły znaleźć takie  $p(z)$ , aby odwzorować eksperymentalne  $T_C(V_G)$  i  $m_{sat}(V_G)$  otrzymane dzięki uprzejmości T. Dietla oraz M. Sawickiego z IF PAN.

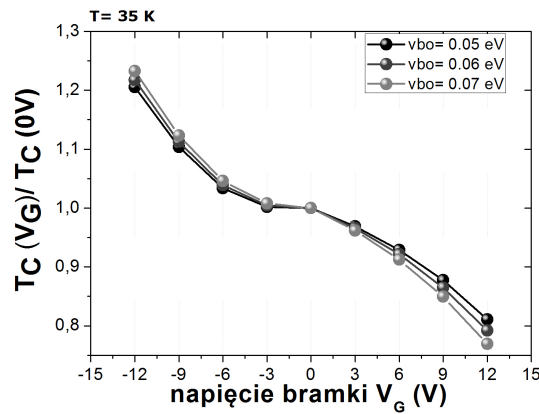
W materiale (Ga,Mn)As kompensacja zachodzi poprzez tworzenie się podwójnych donorów w położeniach międzywęzłowych, których koncentracja wynosi  $x_I N_0 = (x N_0 - N_A)/3$ . Zgodnie z eksperymentalnymi [99] oraz teoretycznymi [100] wynikami nie wchodzi one w skład spinów dziur, stąd  $x_{eff} = x - x_I$ .



Rysunek 3.6: Profile gęstości dziur w funkcji przyłożonego do bramki FET napięcia.

### 3.3.1 Analiza zależności temperatury Curie oraz namagnesowania od przyłożonego do struktury napięcia

Podczas prób wyznaczania  $T_C$  należało wziąć pod uwagę oraz przeanalizować wpływ wielu czynników, nie tylko wpływ stanów powierzchniowych, czy szerokości kanału, ale również wielkość nieciągłości pasm pomiędzy (Ga,Mn)As a arsenkiem galu. Rysunek 3.7 przedstawia

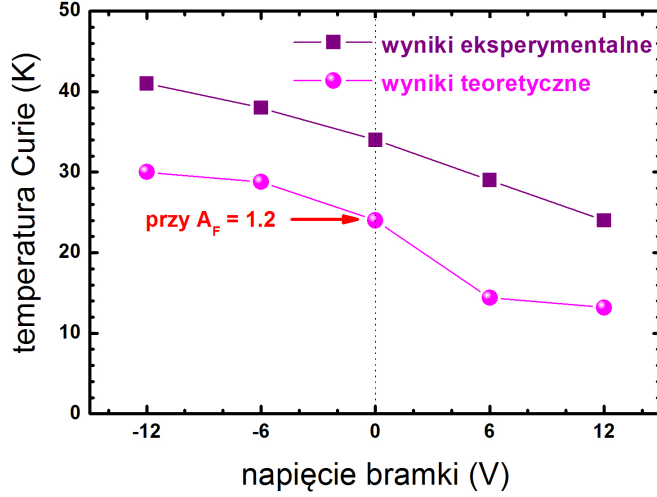


Rysunek 3.7: Zależność  $T_C$  od nieciągłości energii pasm walencyjnych pomiędzy warstwami (Ga,Mn)As oraz GaAs dla struktury FET ( $T= 35$  K).

wyniki obliczeń dla trzech różnych wartości VBO (ang. valence band offset, nieciągłość pasma walencyjnego) 0,05 eV, 0,06 eV oraz 0,07 eV (dla parametrów  $N_A = 1,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,

$N_I = 1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ). Obserwując zależność  $T_C(V_G)/T_C(0V)$  można zauważyć, iż zmiana wartości VBO wywiera raczej niewielki wpływ na temperaturę Curie.

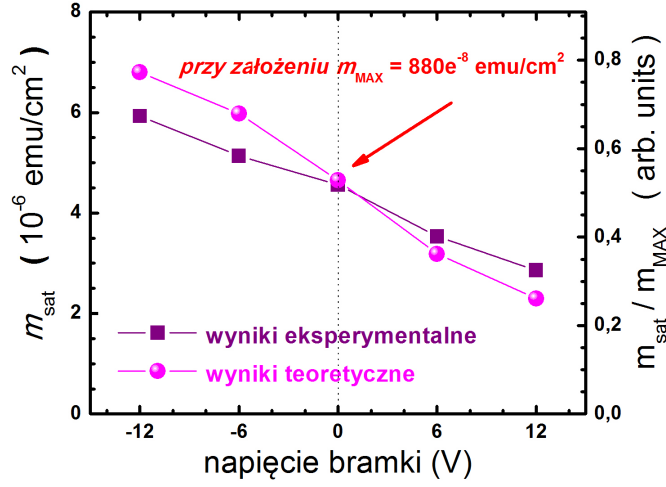
Próba dopasowania wartości absolutnych  $T_C(V_G)$  oraz  $m_{\text{sat}}(V_G)$  dała zmniejszone wartości składu manganu, oddzielne dla  $T_C$ :  $x_{\text{eff}} = 0.028$  oraz namagnesowania  $x'_{\text{eff}} = 0.017$ , jeśli przyjmiemy  $N_0 = 2.21 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ . Wyznaczona doświadczalnie wartość  $N_A$  wynosi



Rysunek 3.8: Porównanie wyników  $T_C$  dla napięć z zakresu  $\pm 12V$  otrzymanych teoretycznie (różowe kule) oraz eksperymentalnie (fioletowe kwadraty).

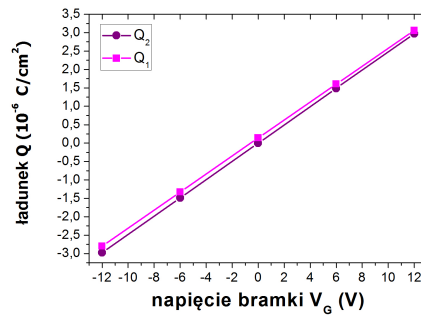
$2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ , wtedy  $x_I = 0.02$ , co daje wartość  $x_{\text{eff}} = 0.05$  (widać zredukowanie tej wartości, zwłaszcza w stosunku do  $x'_{\text{eff}}$  potrzebnego do wyznaczenia  $m_{\text{sat}}(V_G)$ ). Wykres 3.8 ilustruje zależność temperatury Curie, dla badanej struktury FET z cienkim kanałem (Ga,Mn)A, od przyłożonego do bramki napięcia  $V_G$ . Wyniki teoretyczne (różowe kule) porównane zostały z oznaczonymi kolorem fioletowym (kwadraty) rezultatami doświadczalnymi. Widać podobne zachowanie tych dwóch krzywych, przy czym teoria przewiduje nieco mniejsze zmiany  $T_C$  pomiędzy krańcowymi wartościami napięcia  $V_G \pm 12V$ . W przypadku danych doświadczalnych wartość  $T_C$  wzrosła, po przyłożeniu napięcia  $V_G = -12V$  do bramki, aż do 41 K z początkowej wartości 34 K (przy  $V_G = 0V$ ). Jak widać na przedstawionych wykresach, przyłożenie dodatniego napięcia bramki zmniejsza ilość dziur w kanale (Ga,Mn)A, co równocześnie ma znaczący wpływ na temperaturę Curie obniżając ją do wspomnianych 24 K. Wynika stąd, że zmiana  $\Delta T_C$  wynosi 17 K, a więc możemy zmieniać wartość tej krytycznej temperatury o 50 %. Wynik teoretycznego modelowania przewiduje nieco mniejsze zmiany temperatury Curie, a mianowicie  $T_C$  zwiększa swą wartość z początkowych 20 K ( $V_G = 0V$ ) do 30 K, jeśli przyłożymy ujemne napięcie do bramki struktur FET równe -12 V, a zmniejsza ją do 13.2 K przy napięciu  $V_G = 12V$ . Ostatecznie przewidywania teoretyczne dają zmianę  $\Delta T_C = 16.8 K$ , a więc otrzymano bardzo podobną do wynikającej z doświadczalnych danych zmianę temperatury Curie.





Rysunek 3.9: Porównanie wyników  $m_{sat}$  dla napięć z zakresu  $\pm 12V$  otrzymanych teoretycznie (różowe kule) oraz eksperymentalnie (fioletowe kwadraty).

Na rysunku 3.9 przedstawiona została zależność namagnesowania  $m_{sat}$  od napięcia  $V_G$ . Obliczenia teoretyczne w bardzo dobrym stopniu opisują wyniki doświadczalne. Wykreślona zależność  $m_{sat}(V_G)/m_{sat}(0) = \Delta z(V_G)/\Delta z(0)$  (gdzie  $\Delta z(V_G)$  to szerokość części kanału zajmowanego przez dziury) prawie idealnie pokrywa się z krzywą wykreśloną z danych eksperymentalnych. Rozpatrywanie przypadków z różnymi wartościami  $N_A$  oraz  $N_I$  pozwala wnioskować, iż zmniejszenie ilości stanów powierzchniowych pozwoli w większym stopniu kontrolować i sterować gęstością dziur w celu uzyskania większych zmian temperatury Curie. W celu kontrolowania poprawności wyników  $T_C$  oraz  $m_S$  otrzymanych w modelu pola średniego, podczas obliczeń wykonywane zostały rachunki sprawdzające zasadę zachowania ładunku w badanej strukturze, którą możemy potraktować jako kondensator. Obliczenia zostały wykonane w następujący sposób: z jednej strony liczymy ładunek korzystając z definicji pojemno-



Rysunek 3.10: Testowanie konsystencji i poprawności obliczeń teoretycznych poprzez sprawdzanie zasady zachowania ładunku w układzie. Wykres przedstawia ładunek kondensatora jakim jest badany układ tranzystorowy w funkcji napięcia bramki policzony z relacji elektrostatyki ( $Q_1$ ) oraz poprzez zsumowanie wszystkich ładunków w układzie ( $Q_2$ ). W idealnym przypadku wielkości  $Q_1$  i  $Q_2$  powinny być identyczne.

ści kondensatora:

$$Q_1 = C \cdot V_G, \quad (3.8)$$

drugi sposób polega na zsumowaniu ładunku wszystkich nośników:

$$Q_2 = (p_s - N_A \cdot d_k + N_I \cdot d_p), \quad (3.9)$$

gdzie:

$C$ - pojemność kondensatora, w rozpatrywanym przypadku  $C = 247.8$  nF (przy założonej przenikalności elektrycznej tlenku  $\varepsilon=10.64$ ),

$V_G$ - wartość napięcia przyłożonego do bramki układu,

$p_s$ - powierzchniowa gęstość dziur,

$d_p, d_k$ - to odpowiednio szerokość warstwy imitującej warstwę z ładunkami powierzchniowymi oraz warstwy kanału.

Jest to skuteczny sposób sprawdzenia czy w przeprowadzanych symulacjach zasada zachowania ładunku jest spełniona.

W przeprowadzonym eksperymencie dla FET [90], w czasie schładzania w obecności pola magnetycznego, została zaobserwowana obecność podwyższonego (w stosunku do  $m_s$ - spontaniczny moment magnetyczny) niskotemperaturowego sygnału magnetycznego (ang. magnetic remanent signal). Ten dodatkowy wkład widoczny jest poniżej pewnej charakterystycznej temperatury  $T_\sigma < T_C$  i jego zachowanie jest podobne do zachowania grupy magnetycznych nanocząstek (zupełnie różne niż  $m_s$ ), które posiada właściwości odpowiadające ferromagnetom). Został on nazwany supermagnetic-like moment, natomiast ( $T_\sigma$ ) odpowiednio temperaturą blokowania.

Zgodnie z publikacjami [78], [100], na ferromagnetyzm wywołany przez nośniki mocno wpływa występowanie przejścia metal-izolator (MIT). Związane z tym istnienie krytycznych fluktuacji w lokalnej gęstości stanów powoduje łamanie ciągłości przestrzennej porządku ferromagnetycznego i prowadzi do separacji fazowych w skali nano (wskazywały na to magnetyczny dychroizm w zakresie promieniowania rentgenowskiego w (Ga,Mn)As (x-ray magnetic dichroism) [107]).

Opisany model może być stosowany również do grubszych warstw DMS. Warstwa bez nośników w pobliżu interfejsu powoduje, podobną do supermagnetycznej, fazę niezależnie od grubości półprzewodnika półmagnetycznego. Podobnie, jeśli dowolnej szerokości warstwa będzie w MIT (z powodu obniżenia  $x_{eff}$ ), lokalizacja nośników wpłynie na jej właściwości magnetyczne. Z drugiej strony ferromagnetyczne charakterystyki nie wykazują krytycznego zachowania w pobliżu MIT. Stąd wniosek, że faza porządku ferromagnetycznego jest utrzymywana tylko lokalnie, lecz mimo to  $T_C$  jest w sposób zadowalający opisana modelem Zenera p-d. Zmniejszanie długości korelacji (w tym przypadku odpowiadającej średniej długości korelacji) sprowadza temperatury blokowania do zera, więc nie obserwuje się żadnego momentu magnetycznego przy braku pola magnetycznego w temperaturach różnych od zera.

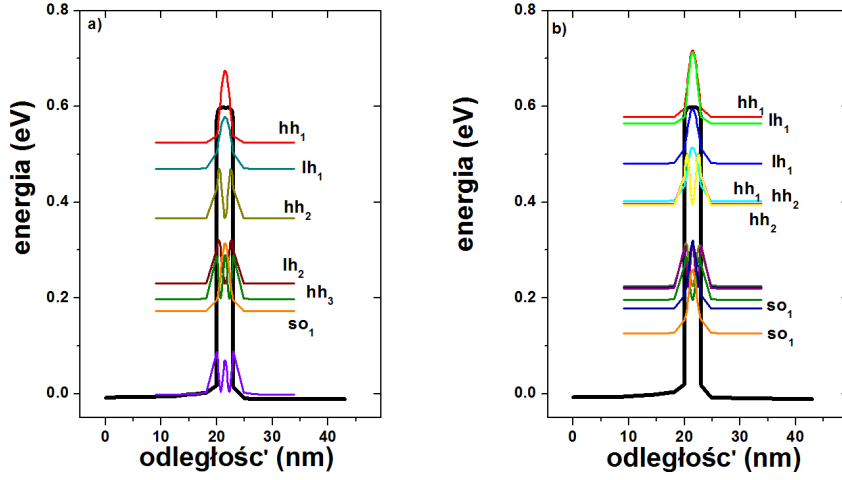
Przedstawiona została metoda pozwalająca na teoretyczny opis zmian namagnesowania oraz temperatury Curie za pomocą pola elektrycznego w strukturach MOS. Rozważania pokazują, iż wystarczy zastosować klasyczne podejście w celu otrzymania gęstości dziur dla różnych napięć bramki, a możliwe jest otrzymanie wyników  $T_C$  i  $m_{sat}$  pozwalających bardzo dobrze porównać się z eksperymentalnymi. Do znalezienia  $T_C(V_G)$  oraz  $m_{sat}(V_G)$  zastosowany został model Zenera p-d, który w bardzo dobry sposób opisuje otrzymane wyniki doświadczalne, co było celem pracy. Należy pamiętać o obecności stanów donorowych na interfejsie pomiędzy warstwami tlenku i (Ga,Mn)As. Stany powierzchniowe zmniejszają w znacznym stopniu gęstość dziur w warstwie półprzewodnika półmagnetycznego, dlatego ważnym wnioskiem wynikającym z tych symulacji jest potrzeba zmniejszenia ich ilości, co pozwoli na większe manipulowanie gęstościami dziur dla różnych napięć  $V_G$ , a co za tym stoi temperaturą Curie. Zwiększenie wartości temperatury Curie pozwoliłoby na zastosowanie półprzewodnika (Ga,Mn)As w przyrządach elektronicznych codziennego użytku.

### 3.4 Obliczenia kwantowe: model $\vec{k} \cdot \vec{p}$ rozszerzony o oddziaływanie wymienne

W niniejszym rozdziale przedstawimy opis dyskutowanej struktury tranzystorowej z warstwą (Ga,Mn)As oparty na podejściu czysto kwantowo-mechanicznym, tzn. zaniehbującym efekty rozpraszania nośników prowadzące do niezachowania wartości  $k_{\parallel}$ . Poprzez porównanie wyników teoretycznych osiągniętych stosując oba podejścia (semiklasyczne i czysto kwantowe) z wynikami eksperymentalnymi będziemy mogli uzyskać głębszy wgląd w intrygującą fizykę tego układu. W opisie kwantowo-mechanicznym struktura elektronowa pasm walencyjnych będzie otrzymana na podstawie modelu  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$  z uwzględnionym oddziaływaniem p-d. Naszą dyskusję rozpoczynamy od pokazania wpływu oddziaływania wymiennego p-d na strukturę elektronową 'rozcieńczonego' półprzewodnika magnetycznego.

#### 3.4.1 Wpływ oddziaływania wymiennego p-d na strukturę elektronową studni kwantowej

Pierwszym wybranym przez nas obiektem pozwalającym na przetestowanie wpływu oddziaływania wymiennego p-d na strukturę elektronową układu jest studnia kwantowa (Ga,Mn)As. Wykres 3.11 przedstawia funkcje falowe (a dokładniej kwadraty tych funkcji falowych) dla 3 nm-owej studni (Ga,Mn)As z szerokimi 20 nm barierami AlAs. Cały układ jest niedomieszkowany intencjonalnie. Grubą czarną linią zaznaczony został kształt pasma walencyjnego, natomiast poziom Fermiego jest stały przyjmuje wartość  $E_F = 0 V$  w stanie równowagowym. Obliczenia zostały wykonane metodą  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$ . Po lewej stronie (rys. 3.11 a) widoczne są wyniki otrzymane po diagonalizacji Hamiltonianu bez uwzględnienia oddziaływania wymiennego, natomiast po prawej z dodanym oddziaływaniem wymiennym p-d. Kwadraty

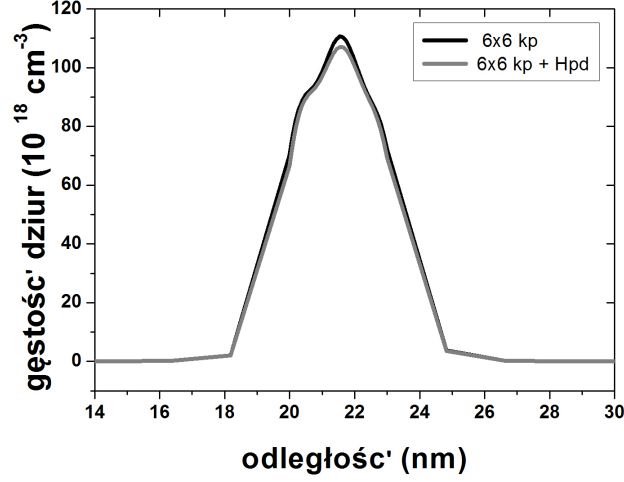


Rysunek 3.11: Porównanie funkcji falowych dla dziur dla 3 nm studni kwantowej (Ga,Mn)As umieszczonej pomiędzy barierami z AlAs obliczonych metodą  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$ : a) bez oddziaływania wymiennego p-d, b) z uwzględnieniem Hamiltonianu oddziaływania wymiennego p-d ( $|B_G| = 30 \text{ meV}$ ). Czarnym kolorem zaznaczono przebieg pasma walencyjnego.

funkcji falowych zostały przesunięte o odpowiednie wartości energii własnych. Widoczne jest rozszczepienie spinowe, wywołane oddziaływaniem wymiennym, zdegenerowanych wcześniej stanów. Obliczenia zostały wykonane dla studni, w której gęstość dziur wynosi  $2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , natomiast parametr rozszczepienia  $|B_G| = 30 \text{ meV}$ , a  $T=35 \text{ K}$ . Na wykresie 3.12 przedstawione zostały krzywe gęstości dziur w analizowanej studni kwantowej otrzymane we wspomnianych wcześniej modelu  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$ , w którym dodano Hamiltonian  $H_{p-d}$ . Linia czarną oznaczono wynik otrzymany bez uwzględnienia oddziaływania wymiennego p-d, z kolei szarą rezultat modelowania włączającego to oddziaływanie do obliczeń. Widoczne są niewielkie różnice w wynikach  $p(z)$  dla tych dwóch modeli.

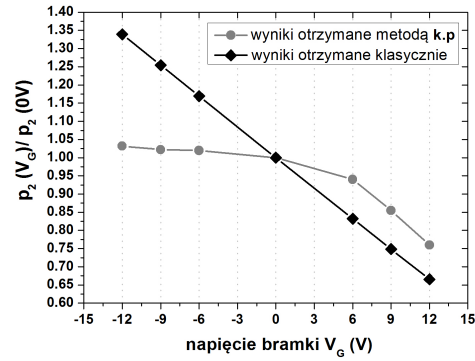
### 3.4.2 Obliczenia kwantowe dla struktury struktury FET

Rachunki zostały wykonane za pomocą pakietu numerycznego *nextnano*<sup>3</sup>, w którym kod został rozszerzony o możliwość dodania Hamiltonianu oddziaływania wymiennego p-d. Stałe Luttingera oraz  $\Delta_{so}$  dla półprzewodników GaAs oraz AlAs użyte podczas wykonywania obliczeń znajdują się w tabeli 3.1. Pierwszym etapem obliczeń było wyznaczenie potencjału elektrostatycznego oraz poziomu Fermiego poprzez rozwiązanie równania Poissona. Następny krok polegał na wczytaniu tych wartości i rozwiązaniu równania Schrödingera. W ten sposób otrzymujemy strukturę elektronową interesującego nas układu FET z 3.5 nm kanałem, a przede wszystkim gęstości dziur dla różnych wartości napięcia bramki rozpatrywanej struktury. Krzywe przedstawiające gęstości dziur wyznaczone za pomocą metody

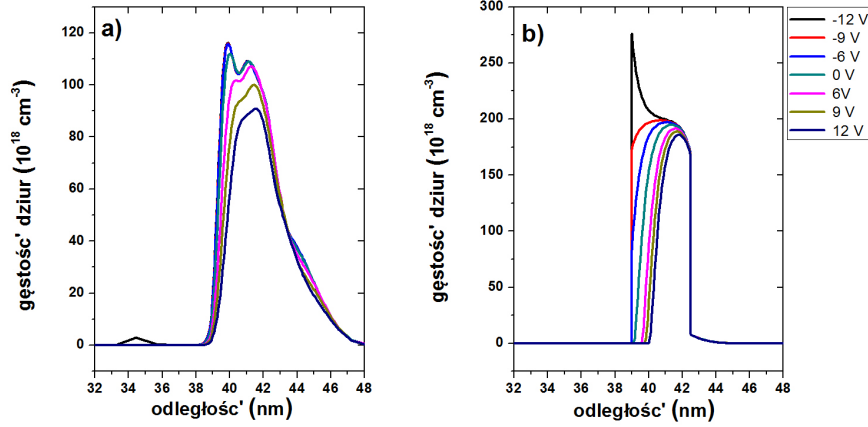


Rysunek 3.12: Zestawienie gęstości dziur dla 3 nm studni umieszczonej pomiędzy barierami z AlAs obliczonych metodą  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$ : a) bez oddziaływania wymiennego p-d (czarna linia), b) z uwzględnieniem Hamiltonianu oddziaływania wymiennego p-d (linia szara).

$\vec{k} \cdot \vec{p}$  (rys. 3.14 a) w znacznym stopniu różnią się od gęstości otrzymanych klasycznie (rys. 3.14 b) nie tylko ilościowo, ale również jakościowo. Obliczenia wykonano dla heterostruktury, w której kanał (Ga,Mn)As domieszkowany jest na typ p ( $N_A = 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , natomiast  $N_I = 1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Zależności  $p(z)$  otrzymane metodą  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$  dla różnych przyłożonych napięć z zakresu  $\pm 12 \text{ V}$  układają się bardzo blisko siebie. Ponieważ funkcje falowe dziur nie są zlokalizowane jedynie w obszarze studni (Ga,Mn)As, a wyciekają również do obszaru GaAs, gęstości  $p(z)$  zachowują się podobnie. Porównując krzywe  $p(z)$  (rys. 3.14) oraz scałkowane gęstości dziur  $p_2(V_G)/p_2(V_g = 0V)$  (rys. 3.13) otrzymane za pomocą przybliżenia Thomasa-Fermiego oraz metodą  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$  możemy zauważyć, iż kwantowe gęstości zmieniają się pod wpływem przyłożonego do bramki napięcia  $V_G$  bardzo podobnie do 'klasycznych' gęstości o obszarze dodatnich  $V_G$ , natomiast zależą znacznie słabiej od  $V_G$  niż 'klasyczne' gęstości w obszarze ujemnych napięć na bramce.

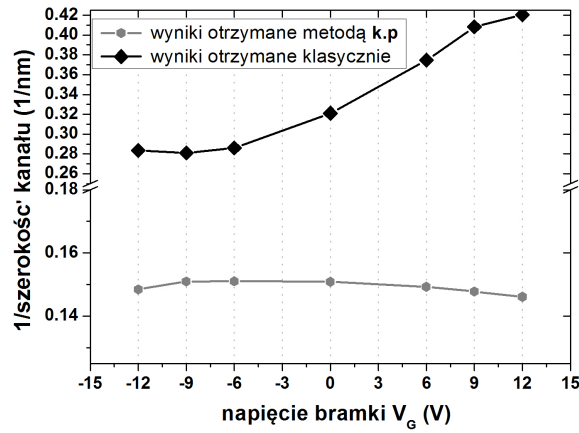


Rysunek 3.13: Scałkowana gęstość dziur w funkcji przyłożonego do bramki FET napięcia. Struktura z 3.5 nm kanałem (Ga,Mn)As domieszkowanym na typ p.



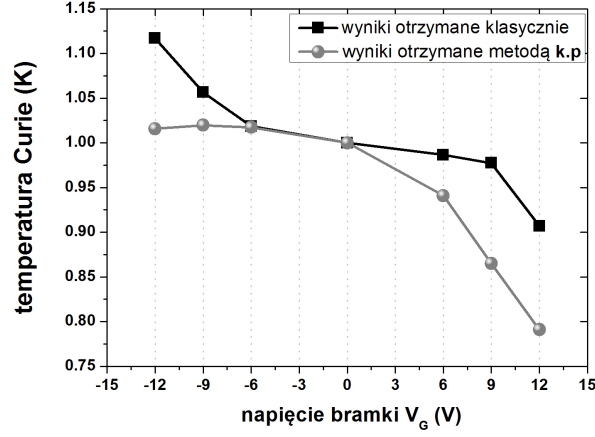
Rysunek 3.14: Gęstości dziur dla struktury FET otrzymane za pomocą metody  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  dla pasma walencyjnego (a) oraz klasycznego wyrażenia na gęstość Thomasa-Fermiego (b).

Kolejny wykres ilustruje wartości odwrotnej efektywnej szerokości kanału FET dla napięć



Rysunek 3.15: Odwrotność efektywnej szerokości kanału struktury FET z kanałem (Ga,Mn)As wyznaczona klasycznie (czarne romby) oraz kwantowo metodą  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  (szare sześciokąty).

$\pm 12V$  oraz dla rozpatrywanych podejść: klasycznego oraz kwantowego (rys. 3.15). Widoczna słaba zależność  $1/L_W$  od  $V_G$  w przypadku wyników otrzymanych metodą  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  mocno wpływa na interesującą nas temperaturę Curie (rys. 3.16). Klasyczne podejście daje dość duże zmiany efektywnej szerokości kanału (od 2.38 nm dla 12 V do 3.53 nm dla -12 V), natomiast obliczenia kwantowe dla tych samych napięć dają zmianę odpowiednio od 6.73 nm do 6.84 nm ( $\Delta L_W = 0.11$  nm). Ostatecznie zestawienie wyznaczonej temperatury Curie (wykres 3.16) w podejściu klasycznym oraz kwantowym pokazuje, iż w tym pierwszym przypadku zmiany  $T_C$  są większe i bardziej regularne. Obliczenia kwantowe dają niewielkie zmiany  $T_C$  przy przy-



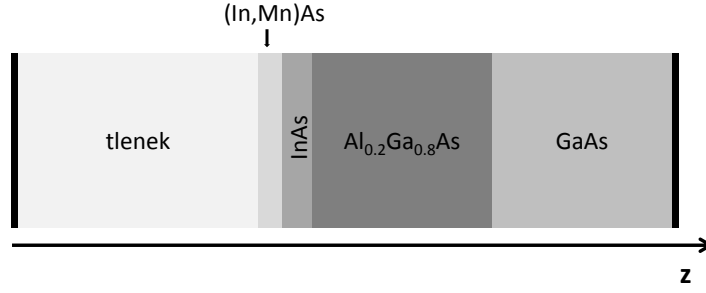
Rysunek 3.16: Temperatura Curie dla FET z  $(Ga,Mn)As$  wyznaczona za pomocą dwóch modeli: klasycznego oraz kwantowego. Czarnymi kwadratami oznaczono wyniki otrzymane klasycznie metodą Thomasa-Fermiego, natomiast szarymi kropkami otrzymane metodą  $\vec{k} \cdot \vec{p}$

Tablica 3.1: Stałe Luttingera dla materiałów GaAs oraz AlAs [45]

	GaAs	AlAs
$\gamma_1$	6.98	3.76
$\gamma_2$	2.06	0.82
$\gamma_3$	2.93	1.42
$\Delta_0$ [eV]	0.341	0.28

łożeniu napięcia ujemnego, co jest wynikiem otrzymania prawie identycznych zależności  $p(z)$  dla tych właśnie napięć. Natomiast dla dodatnich napięć  $V_G$  zakres zmian  $T_C$  otrzymany w opisie kwantowym jest większy niż w opisie klasycznym.

Analiza struktur FET z kanałem z półprzewodnika półmagnetycznego została rozszerzona o układ z kanałem z materiału  $(In,Mn)As$  (rys. 3.17). Ten materiał, obok  $(Ga,Mn)As$  jest jednym z pierwszych badanych DMS-ów, wykazuje więc zarówno właściwości półprzewodnika jak i materiału ferrmagnetycznego [109]. Zależało nam jedynie na pokazaniu zmian  $\Delta T_C$ , dlatego na wykresach 3.18 przedstawione zostały zależności  $(T_C(V_G)/T_C(0V))$  (gdy do bramki FET przyłożono napięcie  $\pm 12V$ ). Struktura tranzystorowa została zbudowana z 38 nm warstwy tlenku, 3 lub 5 nm warstwy  $(In,Mn)As$ , na której zostały umieszczone 4 nm arsenku indu, 30 nm  $Al_{0.2}Ga_{0.8}As$  oraz 30 nm GaAs. Modelowanie zostało wykonane w temperaturze 35 K. Rysunki przedstawiają wyniki otrzymane dla dwóch różnych szerokości kanału: 3 oraz 5 nm. W podejściu kwantowym gęstości dziur  $p(z)$  wyznaczono metodą  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$  roz-

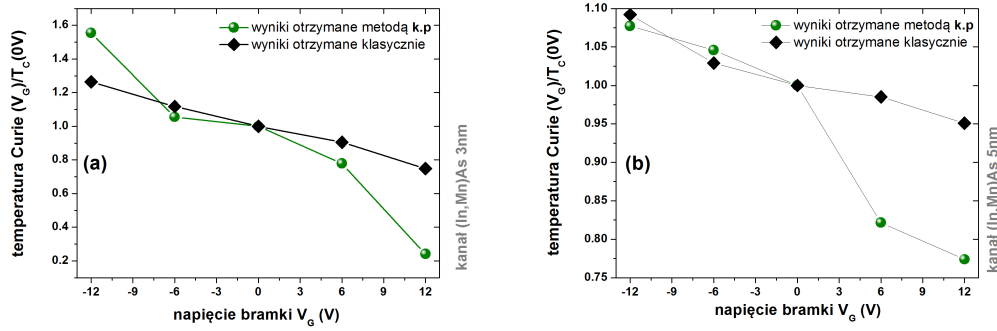


Rysunek 3.17: Schematyczny układ materiałów rozpatrywanego FET z 3 nm kanałem z (In,Mn)As (domieszka na typ p rzędu  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ).

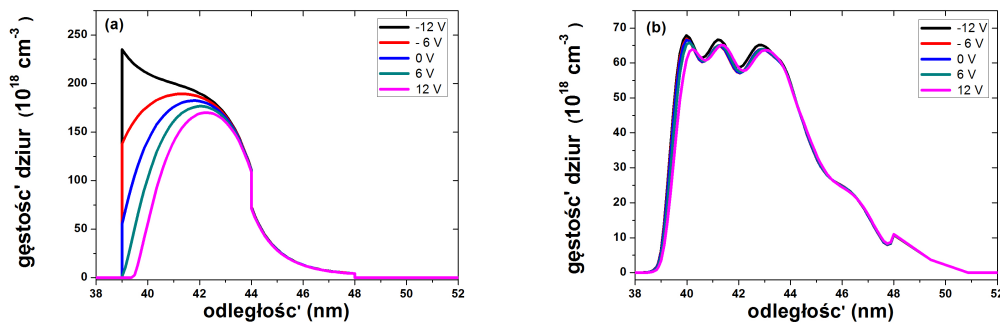
szerzoną o macierz oddziaływania wymiennego  $H_{p-d}$  ( $|B_G| = 0.4 \text{ eV}$ ). Ponownie założono jednorodny rozkład dziur w kanale, a materiał (In,Mn)As został domieszkowany na typ p na poziomie  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Energia Fermiego znajduje się głęboko w paśmie walencyjnym materiału (In,Mn)As. Dodatkowo zasymulowane zostały stany powierzchniowe pomiędzy warstwą tlenku a warstwą DMS-u. Kolorem czarnym zaznaczono wyniki otrzymane zgodnie z podejściem klasycznym, natomiast zielonym- kwantowym. W obydwu przypadkach uzyskano większe zmiany  $T_C$  w rezultatach pochodzących z kwantowo-mechanicznego podejścia. Wynika to głównie z zachowania otrzymanych dla różnych napięć bramki gęstości dziur. Gęstości  $p(z)$  wyznaczone metodą  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  dla skrajnych napięć ( $+12 \text{ V}$ ,  $-12 \text{ V}$ ) zmieniają się gwałtownie, podczas gdy dla wartości  $V_G$  równych  $-6 \text{ V}$ ,  $0 \text{ V}$ ,  $6 \text{ V}$  mają one bardzo podobne wartości rys. 3.19. Zupełnie inaczej wyglądają krzywe gęstości  $p(z)$  otrzymane klasycznie: zmiana napięcia przyłożonego do bramki zmienia w sposób widoczny  $p(z)$ , krzywe nie grupują się, nie występują również nagłe, gwałtowne zmiany. Przekłada się to na ostateczny wynik obliczeń  $T_C(V_G)$ , gdzie w przypadku klasycznego podejścia zmiany wartości temperatury Curie wynoszą około 20% w dla  $V_G = \pm 12 \text{ V}$  i są dość podobne dla napięć ujemnych oraz dodatnich. W przypadku szerszego kanału widać zdecydowanie mniejszą zmianę  $T_C$  przy przyłożeniu napięć dodatnich. Napięcie  $-12 \text{ V}$  powoduje w przypadku tej struktury pojawienie się stanów Airy w obszarze tlenku. Zgodnie z wynikami doświadczenia opisanego w tym rozdziale i przedstawionego w artykule [90], to właśnie klasyczne podejście do problemu daje bliższe rzeczywistości rezultaty. Ponieważ jednorodność struktury w płaszczyźnie nie jest zachowana,  $k_{\parallel}$  nie jest dobrą liczbą kwantową, więc opis kwantowy nie jest w tym wypadku usprawiedliwiony i nie powinien być stosowany.

Przedstawione w tym rozdziale wyniki wskazują, że opisy wpływu zewnętrznego pola elektrycznego na temperaturę Curie warstwy 'rozcieńczonego' półprzewodnika magnetycznego w podejściu 'klasycznym' i kwantowym są podobne jakościowo niemniej różnią się ilościowo. Jakkolwiek w dyskutowanych dwóch przypadkach warstw (Ga,Mn)As i (In,Mn)As ilościowe różnice w przewidywaniach obu podejść dla krzywych  $T_C(V_G)$  mają trochę różny charakter.





Rysunek 3.18: Temperatura Curie dla struktury FET z kanałem  $(\text{In,Mn})\text{As}$  o szerokościach 3 nm (a) oraz 5 nm (b) wyznaczona za pomocą modelu klasycznego (zielone kule) oraz kwantowego (czarne romby).



Rysunek 3.19: Gęstości dziur dla struktury FET z kanałem  $(\text{In,Mn})\text{As}$  o szerokości 5 nm otrzymane za pomocą klasycznego wyrażenia na gęstość Thomasa-Fermiego (a) oraz metody  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  (b).

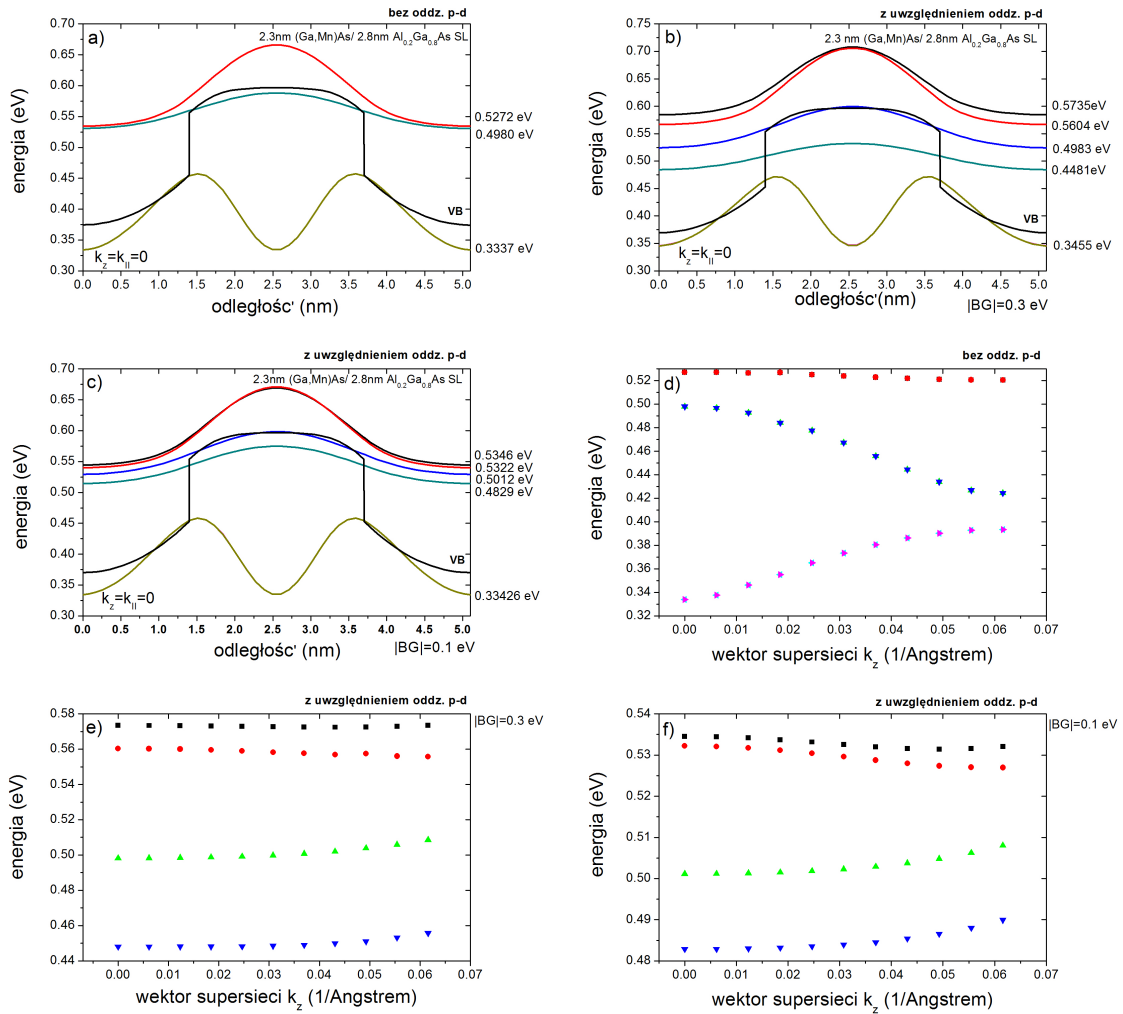
W przypadku struktur FET z  $(\text{Ga,Mn})\text{As}$  wydaje się, że podejście klasyczne prowadzi do lepszej zgodności z eksperymentem. W każdym razie wydaje się, że pełna teoria wpływu pola elektrycznego na  $T_C$  warstw półprzewodników magnetycznych (DMS) wymagałaby mikroskopowego opisu efektów nieporządku i rozpraszania prowadzącego do nie zachowania wartości  $k_{\parallel}$ . Oczywiście taki opis, jeżeli możliwy, daleko wykracza poza cele niniejszej rozprawy.

### 3.4.3 Supersieci z warstwą półprzewodnika półmagnetycznego

Przejdźmy teraz do nieco innego zagadnienia. Jak zostało wspomniane nieco wcześniej w tym rozdziale, półprzewodniki półmagnetyczne wzbudziły ogromne zaniepokojenie wśród badaczy, a ich właściwości skłoniły wiele grup naukowych do intensywnych badań. Ciekawe wyniki otrzymano zarówno w przypadku pojedynczych jak i kilku warstw DMS umieszczonych między warstwami półprzewodnika niemagnetycznego ([110], [111], [112], [113]). Zauważone

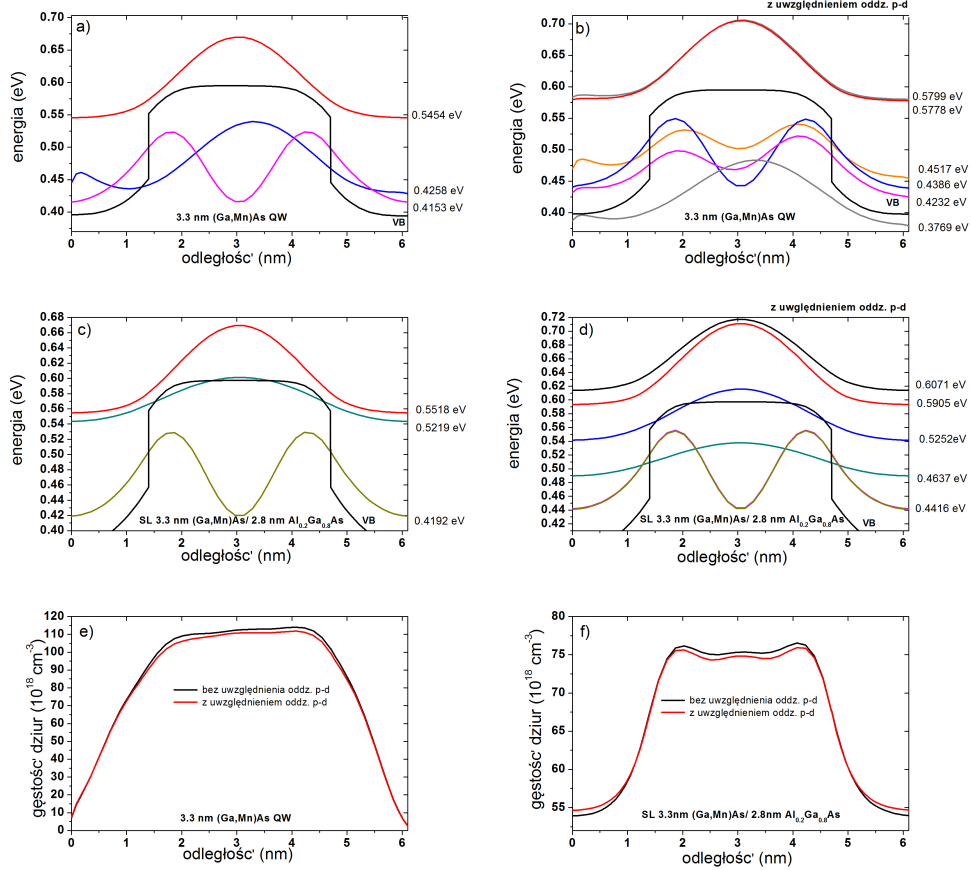
zostały takie zjawiska jak dyfuzja Mn w strukturach (Ga,Mn)As/GaAs do sąsiedniej warstwy czy utrata właściwości magnetycznych wraz ze zmianą szerokości warstwy półprzewodnika półmagnetycznego. Dyfuzja atomów manganu powoduje odchylenie obserwowanych właściwości badanej SL od właściwości idealnej struktury tego typu. Pomiary wykazały, iż nawet 20 % całkowitej zawartości Mn (rozpatrywano struktury z zawartością 1% oraz 5%) dyfunduje z warstwy (Ga,Mn)As do warstwy arsenku galu [112]. To zjawisko jest znaczące dla supersieci krótkookresowych i może wpływać na ich właściwości.

W obecnym podrozdziale przedstawimy dwa przykłady supersieci zawierających warstwę



Rysunek 3.20: Struktura elektronowa dla SL  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$  wyznaczonej metodą  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$  wzrastanej w kierunku  $[001]$ . Panele a), b), c) przedstawiają kwadraty funkcji falowych oraz wartości odpowiadających im energii własnych przy braku (a) oraz z uwzględnieniem Hamiltonianu oddziaływania wymiennego p-d (b, c) odpowiednio dla wartości parametru  $|B_G| = 0.03 \text{ eV}$  i  $|B_G| = 0.01 \text{ eV}$ . Czarną linią zaznaczono przebieg pasma walencyjnego. Panele d, e, f przedstawiają dyspersję  $E(k_z)$ .

DMS (Ga,Mn)As. Przedyskutujemy krótkookresową supersieć  $(Ga, Mn)As/Al_{0.2}Ga_{0.8}As$  o szerokości DMS równej 23 Å oraz barierze o szerokości 28 Å oraz supersieć złożoną z tych samych materiałów, ale o większej szerokości warstwy DMS równej 33 Å oraz o szerokości bariery równej 28 Å. Porównamy też strukturę pasmową supersieci ze strukturą pasmową pojedynczych studni kwantowych odpowiadających komórce bazowej supersieci. Dyskusję zaczynamy od supersieci krótkozasięgowej. Wykresy 3.20 a, b, c przedstawiają kształt pa-

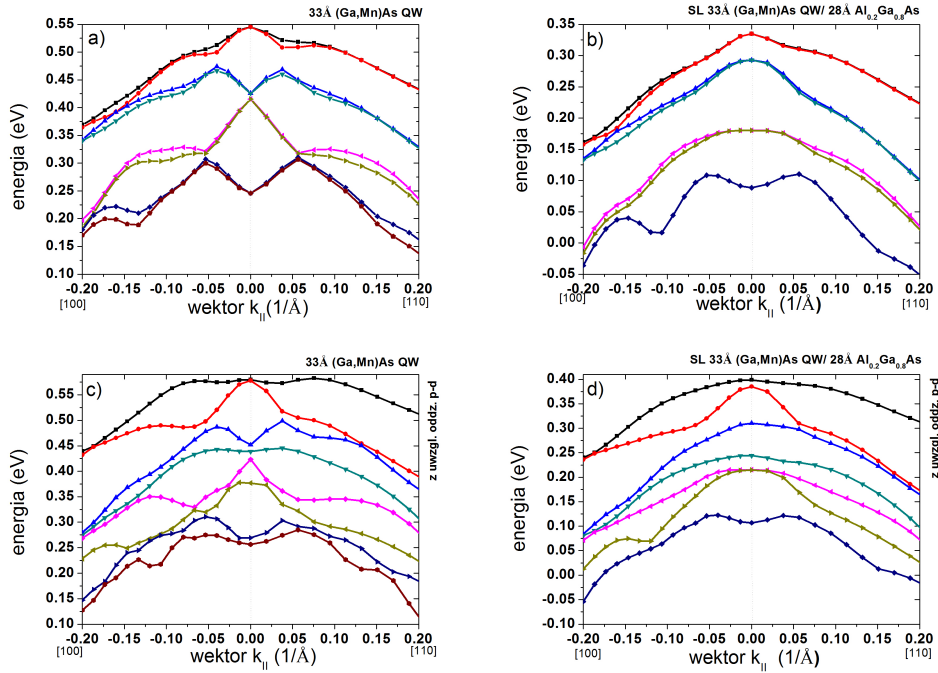


Rysunek 3.21: Porównanie struktury elektronowej dla SL  $Al_{0.2}Ga_{0.8}As/(Ga, Mn)As$  oraz QW  $Al_{0.2}Ga_{0.8}As/(Ga, Mn)As/Al_{0.2}Ga_{0.8}As$  wyznaczonej metodą  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$ . Rysunki a), b), c), d) przedstawiają kwadraty funkcji falowych oraz wartości odpowiadających im energii własnych dla studni kwantowych (a, c) oraz supersieci (b, d) przy braku (a, b) oraz z uwzględnieniem Hamiltonianu oddziaływania wymiennego p-d (c, d). Czarną linią zaznaczono przebieg pasma walencyjnego. Kolejne rysunki przedstawiają gęstości dziur dla badanych struktur (e, f).

sma walencyjnego oraz kwadraty funkcji falowych dla supersieci półprzewodnikowych typu  $2.8 \text{ nm } Al_{0.2}Ga_{0.8}As/2.3 \text{ nm } (Ga, Mn)As/2.8 \text{ nm } Al_{0.2}Ga_{0.8}As$  ( $k_{\parallel} = 0, k_z = 0$ ). Warstwa materiału (Ga,Mn)As została zasymulowana poprzez domieszkowanie na typ p o wartości  $N_A = 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Poziom Fermiego znajduje się głęboko w paśmie walencyjnym. Część a) została otrzymana jako rezultat samouzgodnionego rozwiązania równań Schrödingera oraz

Poissona, w części b) oraz c) do Hamiltonianu  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$  dołączono Hamiltonian oddziaływania wymiennego p-d (przy  $|B_G| = 0.03 \text{ eV}$  oraz  $|B_G| = 0.01 \text{ eV}$ ). W wyniku oddziaływania wymiennego nastąpiło rozszczepienie zdegenerowanych spinowo stanów dziurowych. Pierwszy stan ciężko dziurowy został wypchnięty w stronę wyższych energii, natomiast drugi w stronę niższych wartości tak, że nie widać go na wykresie. Jeśli spojrzeć na krzywe dyspersyjne z rys. 3.20 d, e, f widoczne jest nie tylko rozszczepienie, ale i przemieszanie się minipasm.

Na rysunkach 3.21 oraz 3.22 porównano strukturę elektronową supersieci oraz studni kwantowej zbudowanej z warstw  $28 \text{ \AA } Al_{0.2}Ga_{0.8}As/33 \text{ \AA } (Ga, Mn)As$ . Obliczenia zostały wykonane w temperaturze 35 K metodą  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$ . Wykresy 3.21 a, b, c, d przedstawiają kwadraty funkcji falowych przesunięte o odpowiadające im energie własne, czarną linią zaznaczono przebieg pasma walencyjnego (VB). Zestawienie obok siebie wyników dla QW (a, b) oraz SL (c, d) otrzymanych bez (a, c) oraz z uwzględnieniem Hamiltonianu opisującego oddziaływanie wymienne p-d (b, d) ( $\vec{k}_{\parallel} = 0$ ,  $\vec{k}_z = 0$ ) w sposób widoczny ukazuje wpływ tego oddziaływania na stany w studni (Ga,Mn)As: przede wszystkim zdegenerowane pierwotnie stany zostały rozszczepione. Przyjęta wartość parametru rozszczepienie  $|B_G|$  jest równa  $0.03 \text{ eV}$ . Jak można



Rysunek 3.22: Porównanie zależności dyspersyjnej dla SL  $Al_{0.2}Ga_{0.8}As/(Ga, Mn)As$  oraz QW  $Al_{0.2}Ga_{0.8}As/(Ga, Mn)As/Al_{0.2}Ga_{0.8}As$  przy braku (a, b) oraz z uwzględnieniem Hamiltonianu oddziaływania wymiennego p-d (c, d).

zaobserwować, w przypadku studni kwantowej stan pierwszy ciężko-dziurowy ( $hh_1$ ) rozszczepia się nieznacznie, natomiast dla SL rozdzielanie tego samego stanu jest bardzo dobrze widoczne. Podobnie jest na rysunkach przedstawiających zależność dyspersyjną  $E(\vec{k}_{\parallel})$ : rys.

3.22 a, b, c, d. Tutaj zaobserwować można sposób w jaki pasma przesuwają się zmieniając swoje położenie. Rozseparowanie zdegenerowanych stanów oraz zmiany w ich położeniu wpływają na otrzymane kwantowo gęstości dziur (rys. 3.21 e, f).

Na koniec rozdziału chcielibyśmy przedstawić najważniejsze wnioski wynikające z badań przeprowadzonych w ramach rozprawy. Przeprowadzone badania wskazują, iż przyłożenie napięcia do bramki tranzystora FET z kanałem (Ga,Mn)As daje możliwość sterowania ferromagnetyzmem. Wyniki otrzymane klasycznie (z zastosowaniem teorii Zenera w przybliżeniu pola średniego) przy użyciu przybliżenia Thomasa-Fermiego oraz metodą  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$  pokazują, iż podejście klasyczne jest jak najbardziej poprawne i daje rezultaty zgodne z eksperymentalnymi danymi. Przy odpowiedniej ilości domieszki Mn ferromagnetyzm wywołany jest przez zdelokalizowane lub słabo zlokalizowane dziury, a manipulując napięciem możemy włączać lub wyłączać fazę magnetyczną poprzez kontrolę ilości dziur w kanale. Ponieważ w przypadku struktury FET z kanałem (Ga,Mn)As wektor  $\vec{k}_{\parallel}$  nie jest zachowany, klasyczny model jest poprawny i uzasadniony. Dzięki temu uzyskuje się możliwość modelowania skomplikowanego zagadnienia za pomocą dość prostego modelu, co zostało potwierdzone w przedstawionym rozdziale. W przedstawionym rozdziale pokazane zostały również wyniki modelowania supersieci oraz studni kwantowych z warstwą półprzewodnika półmagnetycznego (Ga,Mn)As. Struktura elektronowa dla tych układów została wyznaczona za pomocą Hamiltonianu  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$  poszerzonego o macierz oddziaływania wymiennego p-d. Możliwość modelowania takich struktur pozwala na przewidywanie ich właściwości dając szansę na wykorzystywanie ich w przyszłości.



## Rozdział 4

# MODELOWANIE STRUKTUR PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

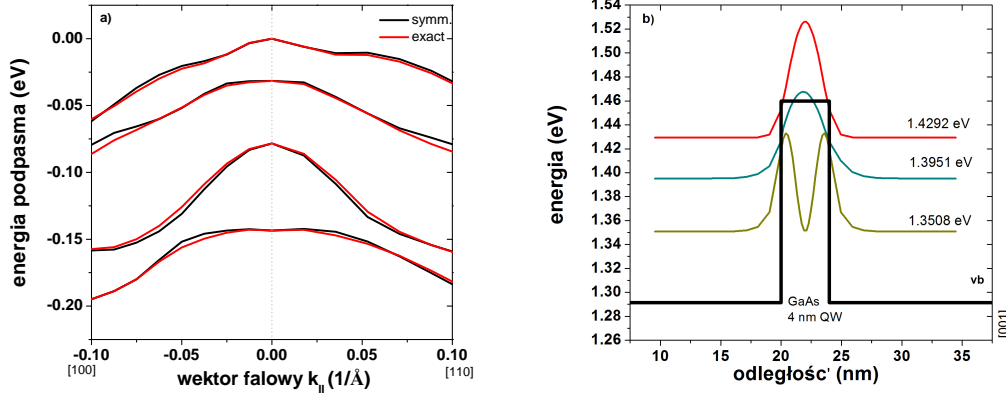
W niniejszym rozdziale przedstawimy zastosowania opracowanych w niniejszej pracy i wprowadzonych do programu obliczeniowego *nextnano*<sup>3</sup> rozszerzeń polegających na zaimplementowaniu (i) teorii  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  Burta-Foremana oraz (ii) możliwości obliczeń dla supersieci. W drugim przypadku rozpatrujemy układy oparte na InAs/GaSb, bardzo ważne dla niezwykle aktualnego problemu detektorów podczerwieni opartych o te materiały.

### 4.1 Struktura elektronowa heterostruktur w zsymetryzowanym modelu $\vec{k} \cdot \vec{p}$ Luttingera-Kohna i ścisłej teorii $\vec{k} \cdot \vec{p}$ Burta-Foremana

Badania różnic, w otrzymanej za pomocą standardowego (L-K) oraz niesymetryzowanego (B-F) Hamiltonianu  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  strukturze elektronowej rozpoczniemy od symetrycznej studni kwantowej z arsenku galu. Na rysunku 4.1 przedstawiona została zależność dyspersyjna  $E(\vec{k})$  oraz kwadraty funkcji falowych dla trzech najniższych energetycznie stanów dziurowych dla studni o szerokości 4 nm otoczonej szerokimi (20 nm) barierami ze stopu  $Al_xGa_{1-x}As$  ( $x = 0.33$ ). Stałe Dresselhausa wykorzystane w obliczeniach przyjmują następujące wartości:

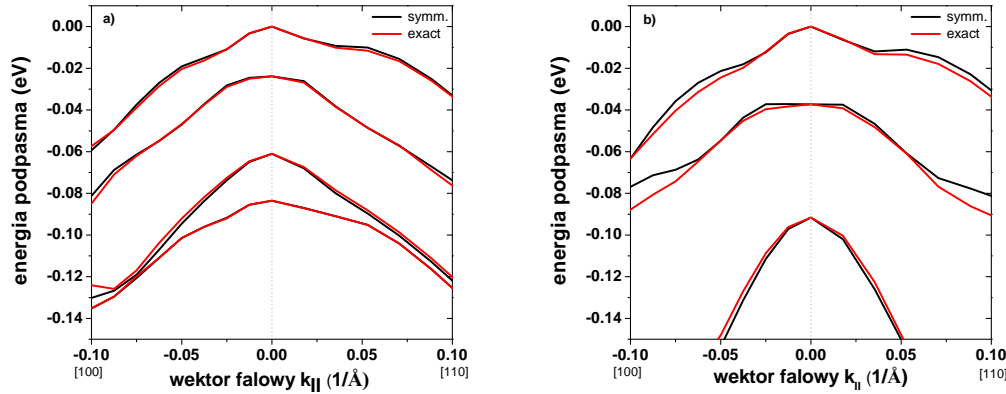
- dla  $GaAs$ :  $L = -16.22 [\frac{\hbar^2}{2m_0}]$ ,  $M = -3.86 [\frac{\hbar^2}{2m_0}]$ ,  $N_+ = -13.39 [\frac{\hbar^2}{2m_0}]$ ,  $N_- = -4.19 [\frac{\hbar^2}{2m_0}]$ ,
- dla  $AlAs$ :  $L = -8.04 [\frac{\hbar^2}{2m_0}]$ ,  $M = -3.12 [\frac{\hbar^2}{2m_0}]$ ,  $N_+ = -5.62 [\frac{\hbar^2}{2m_0}]$ ,  $N_- = -2.9 [\frac{\hbar^2}{2m_0}]$ .

Stałe materiałowe dla stopu zostały określone przez zależność typu Vegarda. W przypadku Hamiltonianu standardowego (zsymetryzowanego) stała  $N$  jest sumą  $N = N_+ + N_-$ . Obliczenia zostały wykonane bez uwzględnienia naprężeń spowodowanych niedopasowaniem stałych sieci. Przedstawione na jednym wykresie zależności dyspersyjne (rys. 4.1 a) pokrywają się w centrum strefy Brillouina ( $\vec{k}_{\parallel} = 0$ ). Dla studni GaAs, rozbieżności pomiędzy wynikami otrzymanymi za pomocą zsymetryzowanego oraz niesymetryzowanego Hamiltonianu są niewielkie i



Rysunek 4.1: Zależność dyspersyjna (a) oraz kwadraty funkcji falowych dla  $k_{\parallel} = 0$  (b) dla 4 nm studni GaAs umieszczonej pomiędzy szerokimi 20 nm warstwami  $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.77}\text{As}$ . Umieszczona po lewej stronie zależność  $E(\vec{k})$  została wyznaczona za pomocą Hamiltonianu Burta-Foremana (czerwona linia- exact) oraz zszytymizowanego Hamiltonianu Luttingera-Kohna (czarna linia- symm).

zwiększają się wraz ze wzrostem wektora  $\vec{k}_{\parallel}$ . Różnice w energiach otrzymanych dwoma rozwiązanymi metodami zależą również od parametrów materiałów tworzących strukturę. Widoczne



Rysunek 4.2: Zależność dyspersyjna dla studni GaAs otoczonej 20 nm barierami  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  o zawartości glinu  $x = 0.2$  (a) oraz  $x = 0.5$  (b) wyznaczona za pomocą Hamiltonianu Burta-Foremana (exact- czerwona linia) oraz zszytymizowanego Hamiltonianu Luttingera-Kohna (symm.- czarna linia).

jest to na wykresach 4.2, gdzie przedstawiono krzywe dyspersyjne dla studni kwantowych również o szerokości 4 nm, ale o innej zawartości glinu w stopie  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  stanowiącym bariery. Znacznie większe różnice pomiędzy przewidywaniami standardowej metody  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  Luttingera-Kohna i metody Burta-Foremana są obserwowane w heterostrukturach azotkowych.



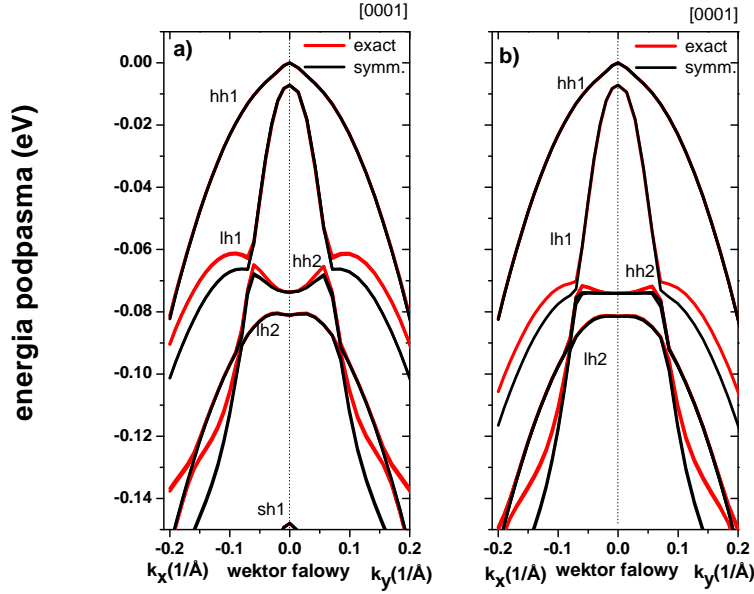
W pracy F. Mirelesa i S. Ulloa [52], [53] zastosowano Hamiltonian Burta-Foremana do obliczeń dla studni GaN/  $Al_xGa_{1-x}N$  oraz GaN/  $In_xAl_{1-x}N$ . Rozpatrywane było tylko pasmo walencyjne bez uwzględnienia ładunków piezoelektrycznych. Dla tych heterostruktur zależności dyspersyjne dla dziur różnią się znacznie od tych otrzymanych z zastosowaniem standardowego Hamiltonianu L-K (w przypadku układów o symetrii wurcytu zwanego często w literaturze Hamiltonianem Rashby-Sheki-Pikusa -RSP). Różnice zwiększają się, gdy parametry studni i bariery różnią się w sposób znaczący oraz w przypadku wąskich studni. Wzoruując się na przykładzie Mirelesa i Ulloa, w niniejszej pracy zostały wykonane podobne obliczenia dla struktur GaN/  $In_xAl_{1-x}N$  wzrastających w kierunku [0001] oraz [10-10]. Rysunek 4.3 przedstawia zależność energii od wektora falowego dla studni GaN umieszczonej pomiędzy szerokimi barierami  $In_{0.12}Al_{0.88}N$  otrzymane za pomocą metody  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$  ze standardowym zszytetryzowanym Hamiltonianem Rashby-Sheki-Pikusa oraz Hamiltonianem Burta-Foremana. Analizując kształt oraz zachowanie podpasz dziurowych w przypadku tych dwóch różnych

Tablica 4.1: Stałe standardowego Hamiltonianu  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  dla GaN oraz InN

	GaN	InN
$A_1$	-7.24	-9.28
$A_2$	-0.51	-0.60
$A_3$	6.73	8.68
$A_4$	-3.36	-4.34
$A_5$	-3.35	-4.32
$A_6$	-4.72	-6.08
$\Delta_1(eV)$	0.021	0.017
$\Delta_2 = \Delta_3 = \Delta_{so}/3(eV)$	0.00367	0.001

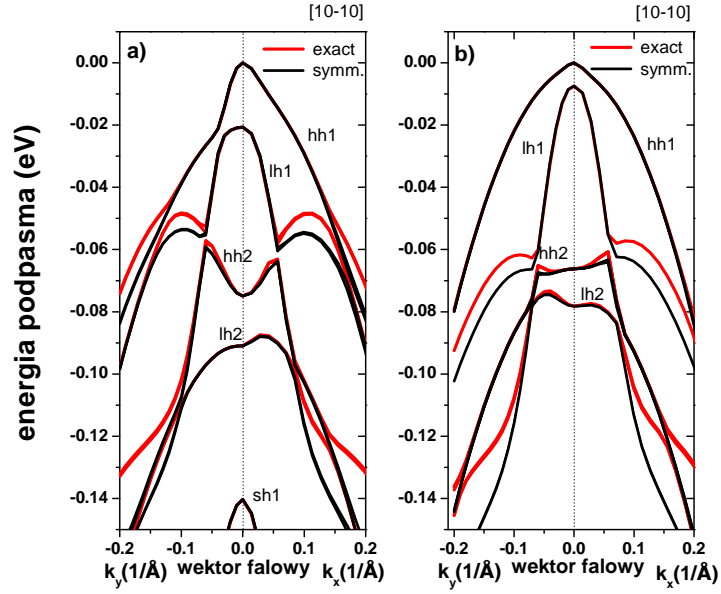
podejść dla struktury nienapężonej oraz pod wpływem naprężeń, można zauważyć znaczące różnice w energiach już dla wektora falowego o długości większej niż 0.05 Å. Stałe używane do obliczeń znajdują się w tabeli 4.1. Parametry Dressellhausa łączą ze stałymi  $A_1, \dots, A_6$  następujące relacje:  $L_1 = A_2 + A_4 + A_5$ ,  $L_2 = A_1$ ,  $M_1 = A_2 + A_4 - A_5$ ,  $M_2 = A_1 + A_3$ ,  $M_3 = A_2$ ,  $N_1 = 3A_5 - (A_2 + A_4) + 1$ ,  $N'_1 = -A_5 + A_2 + A_4 - 1$ ,  $N_2 = 1 - (A_1 + A_3) + \sqrt{2}A_6$ ,  $N'_2 = A_1 + A_3 - 1$ .

W przypadku napężonej struktury przedstawionej na rys. 4.3(b) widać wypłaszczenie pasz dziurowych  $hh_2$  oraz  $lh_2$ , jakkolwiek jest ono większe w przypadku standardowego zszytetryzowanego Hamiltonianu. Niedopasowanie stałych sieci w tej strukturze powoduje odkształcenia ściiskające, gdzie niezerowe składowe tensora przyjmują następujące wartości:  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = -0.804\%$ ,  $\epsilon_{zz} = 0.428\%$ . Pasma split-off dla napężonej struktury zostaje przesunięte w dół na skali energii o taką wartość, iż nie widać go w wybranym zakresie energetycznym. Zarówno w przypadku struktury napężonej jak i nienapężonej, różnice pomiędzy



Rysunek 4.3: Zależność energii podpasma od wektora falowego dla studni GaN o szerokości 25 Å wewnątrz szerokich barier  $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.88}\text{N}$  o kierunku wzrostu wzdłuż osi  $c$  ([0001]). Panel (a) przedstawia strukturę elektronową z zaniedbanym odkształceniem w studni, a panel (b) strukturę elektronową z uwzględnionym odkształceniem zdefiniowanym następująco przez niezerowe składowe tensora odkształcenia:  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = -0.84\%$ ,  $\epsilon_{zz} = 0.428\%$ . Kolorem czerwonym zostały oznaczone energie otrzymane w metodzie Burta-Foremana (exact), a kolorem czarnym energie otrzymane za pomocą standardowego zszytetryzowanego Hamiltonianu RSP (symm).

wynikami otrzymanymi metodą  $6 \times 6 \vec{k} \cdot \vec{p}$  z zszytetryzowanym Hamiltonianem oraz Hamiltonianem Bruta-Foremana są zauważalne dla wektora falowego o długości 0.05 Å oraz większej. Na wykresie 4.4 pokazana została dyspersja w podobnej studni GaN (25Å) tym razem wzrastanej w kierunku [10-10]. W przypadku nienapężonej struktury (4.4a) widoczny jest anti-crossing, słabszy nieco w przypadku wyników otrzymanych z obliczeń z zastosowaniem Hamiltonianu zszytetryzowanego. Można zaobserwować również silną anizotropię spowodowaną anizotropią efektywnych mas dziur wzdłuż osi  $k_x$  oraz  $k_y$ . Jeśli rozpatrzmy tę samą studnię, ale uwzględnimy efekty naprężeń, sytuacja ulegnie zmianie. Podobnie jak dla kierunku wzrostu [0001] nastąpiło wypłaszczenie pasm dziurowych, z drugiej jednak strony odległości energetyczne między pasmami  $hh_1 - lh_1$  oraz  $hh_2 - lh_2$  uległy nieznacznemu zmniejszeniu w porównaniu z przypadkiem bez naprężenia. Ponownie pasmo split-off zostało przesunięte w stronę niższych energii i nie jest widoczne. Różnice pomiędzy modelem wykorzystującym Hamiltonian bez symetryzacji (Burta-Foremana) a modelem z zszytetryzowanym Hamiltonianem są łatwo zauważalne. Również dla tego kierunku wzrostu energie pasm otrzymane w metodzie B-F i RSP zaczynają wyraźnie różnić się, gdy długość wektora falowego przekra-



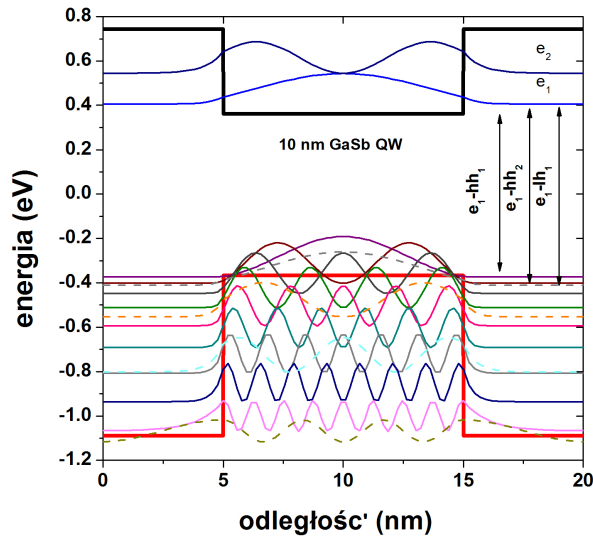
Rysunek 4.4: Zależność energii podpasem od wektora falowego dla studni GaN o szerokości 25 Å we wnętrzu szerokich barier  $\text{In}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{N}$  o kierunku wzrostu [10-10]. Panel (a) przedstawia strukturę elektronową z zaniechanym odkształceniem w studni, a panel (b) strukturę elektronową z uwzględnionym odkształceniem zdefiniowanym następująco przez niezerowe składowe tensora odkształcenia:  $\epsilon_{xx} = 0.913\%$ ,  $\epsilon_{yy} = -0.804\%$ ,  $\epsilon_{zz} = 2.253\%$ . Kolorem czerwonym oznaczono energie otrzymane w metodzie Burta-Foremana (exact), a kolorem czarnym energie otrzymane za pomocą standardowego zszytetryzowanego Hamiltonianu RSP (symm).

cza 0.05 Å. W wypadku najwyżej położonych pasm ( $hh_1$  i  $lh_1$ ) i małych wektorów falowych obie metody dają niemal identyczne energie (nierozróżnialne w skali rysunku). W niniejszym podrozdziale zostały przedstawione wyniki obliczeń dla przykładowych heterostruktur przeprowadzone metodą  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  z zastosowaniem powszechnie stosowanego zszytetryzowanego Hamiltonianu oraz nieszytetryzowanego Hamiltonianu B-F. Wykonane obliczenia pokazują widoczne różnice pomiędzy energiami pasm otrzymanymi tymi dwiema metodami, szczególnie w przypadku materiałów o strukturze wurcytu i dla większych wartości wektora falowego. Dla przypadku  $\vec{k}_{\parallel} \sim 0$  i najwyższych pasm walencyjnych różnice w energiach są minimalne. Dla tego przypadku główna korzyść z zastosowania Hamiltonianu Burta-Foremana może wynikać z mniejszej szansy wystąpienia niefizycznych stanów własnych Hamiltonianu.

## 4.2 Supersieci vs. wielowarstwowe studnie kwantowe

Idealna supersieć jest periodyczną strukturą, której komórkę elementarną stanowi układ warstw półprzewodnikowych (stanowiących studnie i bariery) powtarzających się w kierunku

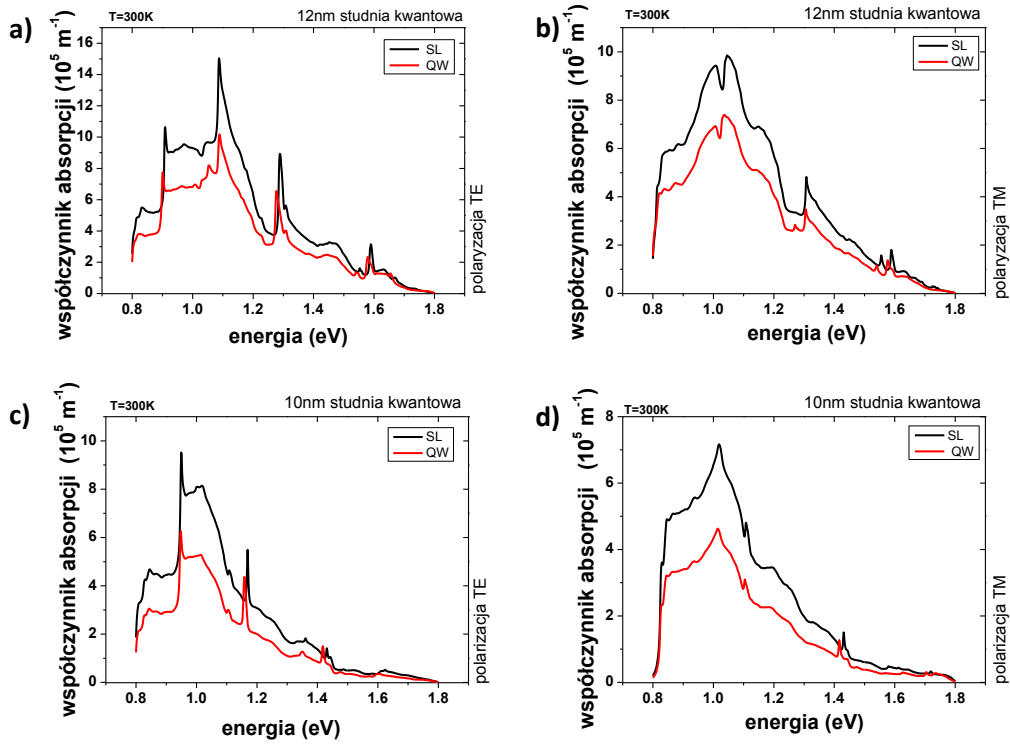
wzrostu kryształu. Oczywiście realne układy fizyczne mają brzegi, gdzie periodyczność w jawny sposób zostaje zakłócona, i stanowią raczej wielowarstwową heterostrukturę (czy wielostudnię). Niemniej, jeżeli efekty brzegowe nie są zbyt silne, struktura elektronowa wielowarstwowej heterostruktury w znacznym stopniu przypomina strukturę supersieci. Jest oczywiste, że rozwiązanie równań metody  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  jest nieporównywalnie prostsze w przypadku supersieci niż w przypadku wielostudni o długości wielokrotnie przekraczającej wymiary obszaru stanowiącego komórkę elementarną supersieci. W niniejszej rozprawie zaimplementowano możliwość wykonywania obliczeń dla supersieci w metodzie  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  do programu *nextnano*<sup>3</sup>, stanowiącego podstawowe narzędzie stosowane w pracy doktorskiej. W niniejszym rozdziale zostaną przedstawione wyniki obliczeń struktury elektronowej dla przykładowych struktur traktowanych raz jako supersieć a innym razem jako wielostudnia. Dyskusję rozpoczynamy od przedstawienia podobieństw (czy różnic) współczynnika absorpcji (wyrażenia stosowane w obliczeniach zostały podane w dodatku C) dla pojedynczej studni kwantowej pomiędzy dwoma barierami potencjału, czyli układu typu Bariera/QW/Bariera, i supersieci, w której ten układ tworzy komórkę elementarną. W poniżej rozważanych przypadkach zakładamy, że układ nie jest intencjonalnie domieszkowany i przebieg potencjału jest określony przez nieciągłości pasm materiałów tworzących strukturę.



Rysunek 4.5: Stany elektronowe i dziurowe w studni kwantowej *GaSb* o szerokości 10 nm umieszczonej pomiędzy barierami ze stopu  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ . ( $T = 300$  K; odpowiednio renormalizowano przerwę energetyczną  $E_G$  oraz parametry Dressellhause dla modelu  $8 \times \vec{k} \cdot \vec{p}$  uzyskane z parametrów dla modelu  $6 \times \vec{k} \cdot \vec{p}$  za pomocą poprawki  $\frac{P^2}{E_G + \frac{\Delta}{3}}$ ).

Rozważmy najpierw studnie kwantowe *GaSb* o wymiarze 10 oraz 12 nm umieszczone pomiędzy szerokimi barierami ze stopu  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  oraz supersieci, których elementem budują-

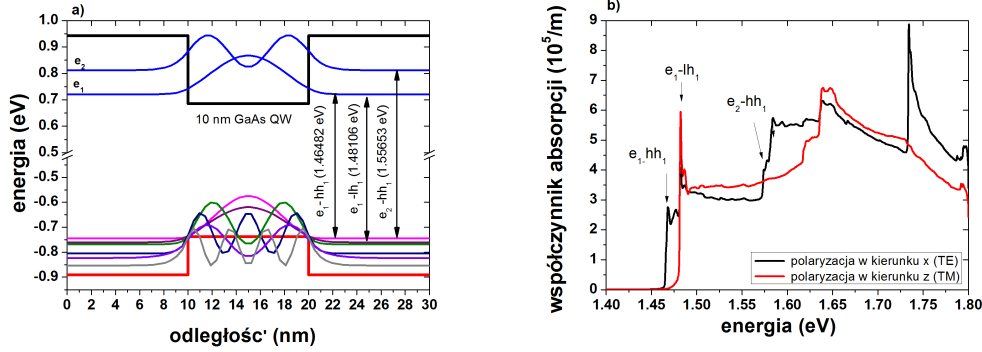
cym są heterostruktury  $GaSb/Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  z warstwami antymonku galu o wymiarach takich jak we wspomnianych studniach, wzrastane w kierunku  $[001]$ . Badane układy zbudowane są z materiałów o strukturze blendy cynkowej (zb). Diagram 4.5 pokazuje związane w studni z antymonku galu stany elektronowe i dziurowe wyznaczone metodą  $8 \times 8 \vec{k} \cdot \vec{p}$ . Widoczne są dwa stany elektronowe ( $e_1, e_2$ ) oraz 13 stanów lekko (linia przerywana) i ciężko dziurowych (ciągła). Strzałkami zaznaczone zostały przejścia pomiędzy stanami  $e_1$  a  $hh_1, hh_2, lh_1$  dla  $\vec{k}_{\parallel} = 0$ . Wyznaczone energie własne stanów w studni pozwalają obliczyć energie przejść między nimi np.  $(e_1 - hh_1) \rightarrow 0.779 \text{ eV}$ ,  $(e_1 - lh_1) \rightarrow 0.816 \text{ eV}$ . Rysunek 4.6 przedstawia współczynnik absorpcji



Rysunek 4.6: Wykres przedstawiający zestawienie krzywych absorpcji dla studni oraz supersieci (zb  $[001]$ ): 10 nm  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ / 12 nm  $GaSb$  (a, b) oraz 10 nm  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ / 10 nm  $GaSb$  (c, d). (Przerwa energetyczna użyta do renormalizacji parametrów Hamiltonianu  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  wzięta dla temperatury  $T=300 \text{ K}$ , patrz podpis pod rysunkiem 4.5.)

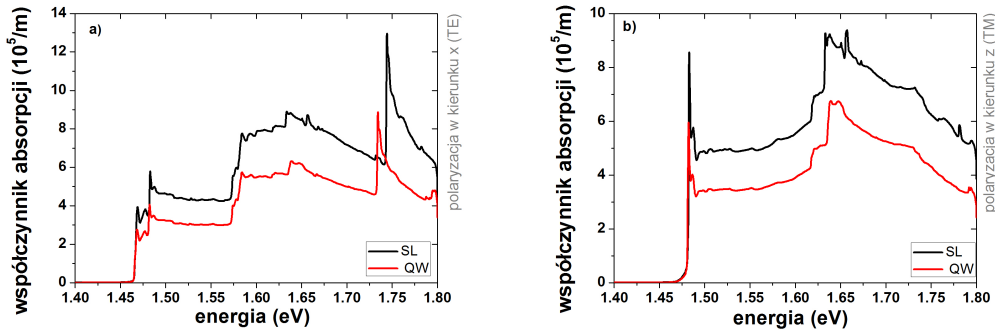
cji optycznej w funkcji energii fotonu dla przejść międzypasmowych dla pojedynczej studni oraz supersieci  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As/GaSb/Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  w kierunkach polaryzacji TE (ang. Transverse Electric Mode- światło w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu studni/supersieci) oraz TM (ang. Transverse Magnetic Mode - światło rozchodzi się w płaszczyźnie studni, nie widać absorpcji dla ciężkich dziur). Analizowane studnie mają różne szerokości (10 nm rys.

4.6 a, b oraz 12 nm rys. 4.6 c, d). W obliczeniach nie został uwzględniony efekt ekscytonowy. Widać znaczny wzrost współczynnika absorpcji w przypadku supersieci w porównaniu do jego wartości dla studni kwantowych.



Rysunek 4.7: Stany w 10 nm studni kwantowej GaAs wzrastanej w kierunku  $[001]$  (a) oraz wyznaczony współczynnik absorpcji (b). Czarną oraz czerwoną linią zaznaczono odpowiednio przebieg pasma przewodnictwa oraz walencyjnego. Strzałkami w części a) wskazane zostały niektóre możliwe przejścia międzypasmowe. (Przerwa energetyczna użyta do renormalizacji parametrów Hamiltonianu  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  wzięta dla temperatury  $T=300$  K, patrz podpis pod rysunkiem 4.5.)

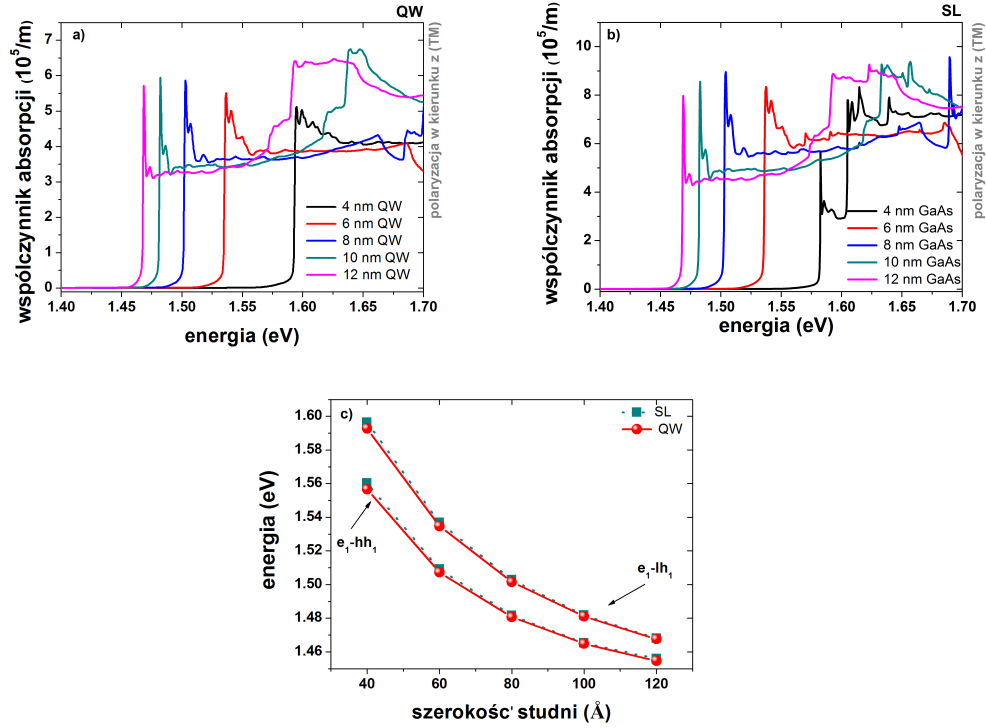
Następnie analizie zostały poddane struktury typu  $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$  (zb  $[001]$ - kierunek wzrostu  $[001]$ , struktura blendy cynkowej). Na rysunkach 4.7 oraz 4.8 przedstawione zostały wyniki modelowania (w temperaturze pokojowej, metodą  $8 \times 8 \vec{k} \cdot \vec{p}$ ) 10 nm studni GaAs umieszczonej pomiędzy barierami  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  o tym samym wymiarze oraz podobnej supersieci. Rys. 4.7 a) pokazuje stany elektronowe (dwa) oraz dziurowe (sześć) związane w studni kwantowej ( $\vec{k}_{\parallel} = 0$ ). W obliczeniach nie uwzględniono naprężeń. Strzałkami zaznaczono kilka



Rysunek 4.8: Współczynnik absorpcji wyznaczony dla studni kwantowej oraz SL typu  $GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  (zb  $[001]$ ;  $T=300$ K, rola temperatury jak w przypadku wykresu 4.5, czy 4.7) dla polaryzacji TE (a) oraz TM (b).

możliwych przejść międzypasmowych wraz z energiami tych przejść. Zgodnie z regułą wyboru

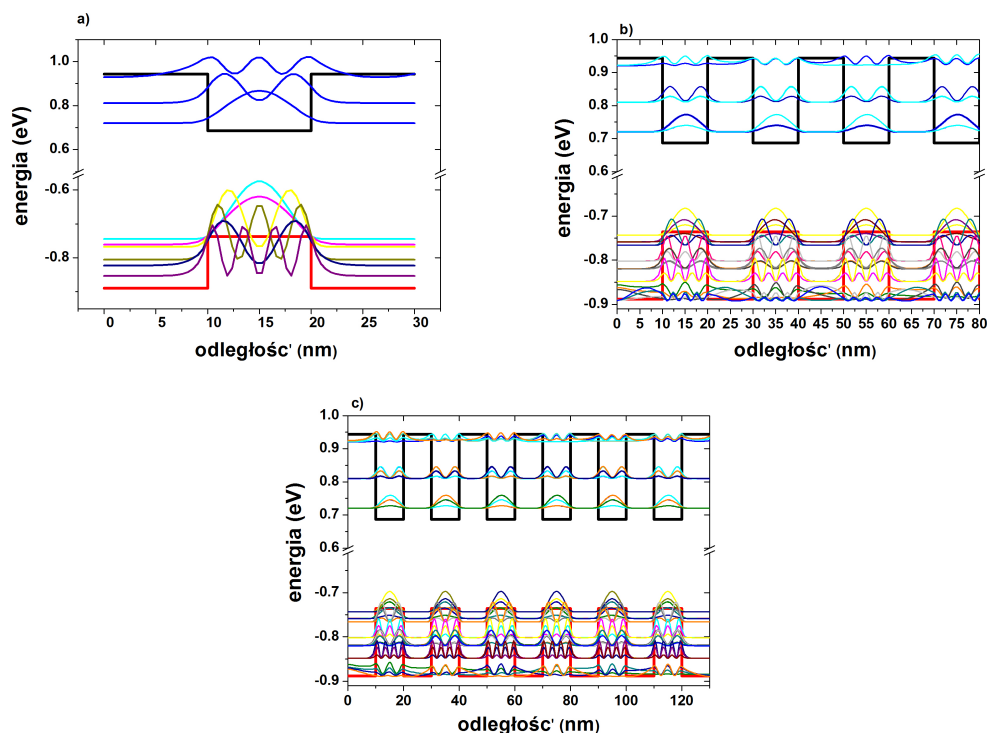
$\Delta n = 0$  dwa z nich należą do najsilniejszych ( $e_1 - hh_1$  oraz  $e_1 - lh_1$ ). W części b) porównano współczynnik absorpcji QW wyznaczony dla różnych kierunków polaryzacji. Piki widoczne na tych wykresach odpowiadają energiom przejść, przy czym w polaryzacji TE zauważalne są zarówno przejścia ciężkich, jak i lekkich dziur, natomiast w polaryzacji TM tylko lekkie dziury. Strzałkami zaznaczone zostały przejścia międzypasmowe wskazane w części a). Potwierdza się reguła wyboru wspomniana wcześniej: silne przejścia  $e_1 - hh_1$ ,  $e_1 - lh_1$  bardzo łatwo wyodrębnić i wskazać. Na kolejnych wykresach (4.8 a, b) porównane zostały współczynniki absorpcji dla supersieci oraz studni kwantowej (zb [001]) o tych samych wymiarach (10 nm studnia i 10 nm bariera). Niezależnie od kierunku polaryzacji światła współczynnik



Rysunek 4.9: Współczynnik absorpcji wyznaczony dla QWs oraz SLs (zb [001]) o różnych szerokościach studni GaAs zaznaczonych na rysunkach (panele a) i b)) oraz zależność energii przejść  $e_1 - hh_1$  i  $lh_1 - e_1$  od szerokości warstwy GaAs (panel c)).

absorpcji dla SL ma widocznie większą wartość (o około 30%) niż ten otrzymany dla studni kwantowej. Następnie wykreślony został współczynnik absorpcji  $\alpha$  dla supersieci oraz studni o różnych szerokościach warstwy GaAs (4.9 a, b): 4 nm, 6 nm, 8 nm, 10 nm oraz 12 nm. Arsenek galu został ponownie umieszczony pomiędzy barierami  $GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  o wymiarze 10 nm. Obliczenia wykonano w temperaturze  $T = 300K$  metodą  $8 \times 8 \vec{k} \cdot \vec{p}$ . Zarówno w przypadku supersieci jak i studni kwantowych widać znaczne przesunięcie progu absorpcji ze zmianą szerokości studni GaAs. Wykreślenie zależności energii przejścia (w eV) pomiędzy najwyższym stanem dziurowym ( $hh_1$ ) a najniższym elektronowym ( $e_1$ ) pokazuje dokładniej

ten trend (rys.4.9 c): poszerzenie warstwy GaAs powoduje zmniejszenie energii przejścia między tymi stanami ( $\Delta E_{tr} = 0.10197 \text{ eV}$  dla studni kwantowej przy zmianie szerokości studni z 4 do 12 nm, natomiast dla supersieci przy tej samej zmianie szerokości studni różnica energii wynosi  $0.10431 \text{ eV}$ ). Podobne zachowanie obserwuje się przypadku przejścia  $e_1 - lh_1$ . Krzywa na wykresie 4.9 c) przedstawiająca energię przejścia między stanami  $e_1$  a  $hh_1$  pokazuje również niewielką zmianę progu absorpcji pomiędzy QW a SL o tych samych szerokościach warstw. Jak wiadomo w przypadku studni kwantowej nie tworzą się minipasma, które występują w

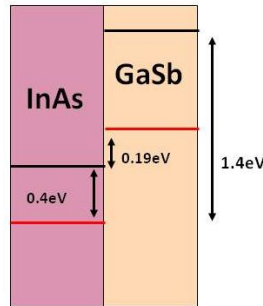


Rysunek 4.10: Struktura elektronowa pojedynczej studni kwantowej (a) oraz wielostudni (MQW): z czterema (b) i sześcioma (c) studniami (zb [001]).

przypadku supersieci. Dopiero, gdy zaczniemy zwiększać liczbę studni w strukturze, można zauważyć zmianę zachowania stanów zlokalizowanych w studniach. Zjawisko grupowania się stanów widoczne jest na rys. 4.10. Przedstawione zostały tam struktury elektronowe dla: pojedynczej studni kwantowej (a), czterech studni kwantowych oraz sześciu takich samych studni kwantowych. Szerokość studni oraz bariery to 10 nm. Widoczne stany elektronowe oraz dziurowe już w przypadku, gdy umieszczono cztery studnie kwantowe (GaAs) pomiędzy barierami z  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$  (b), zbliżają się do siebie tworząc pasma. Zwiększając liczbę studni struktura coraz bardziej upodobni się do nieskończonej supersieci półprzewodnikowej. W ten sposób możliwe jest symulowanie mniejszym nakładem obliczeniowym wielostudni poprzez supersieci.



### 4.3 Struktury oparte o materiały InAs oraz GaSb



Rysunek 4.11: Schemat układu pasm dla supersieci opartej na warstwach InAs/GaSb. Kolorem czerwonym zaznaczono pasmo walencyjne, a czarnym przewodnictwa. Pasmo przewodnictwa InAs znajduje się poniżej pasma walencyjnego GaSb o około 0.2 eV.

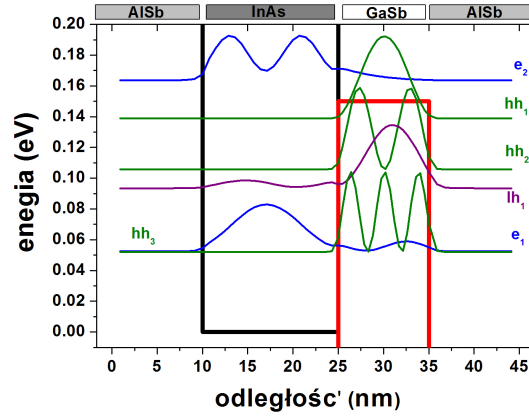
Omawiane w tej części pracy kryształy półprzewodnikowe InAs oraz GaSb wykazują strukturę blendy cynkowej i posiadają bardzo podobne parametry sieci (stałe sieci dla tych materiałów to  $a_{InAs} = 6.0583 \text{ \AA}$  oraz  $a_{GaSb} = 6.0959 \text{ \AA}$ , [45]). Połączenie tych dwóch materiałów daje heterostruktury o niezwykłych właściwościach. Układ pasm takich struktur jest zupełnie inny od tych, które są częściej badane (np. AlAs/GaAs, czy GaN/AlN). Otóż minimum pasma przewodnictwa InAs znajduje się poniżej maksimum pasma walencyjnego GaSb (rys 4.11). Pierwsze badania eksperymentalne, które ukazywały takie właśnie ułożenie pasm w strukturach InAs/GaSb, zostały opublikowane w 1977 roku przez H. Sakaki oraz jego współpracowników ([122]). Tego typu heterostruktury nazwano strukturami ze złamaną przerwą energetyczną. Wyniki H. Sakaki nie były zupełną niespodzianką, gdyż w tym samym roku ukazały się prace teoretyczne przewidujące właśnie taką strukturę elektronową wspomnianych układów półprzewodnikowych: artykuł W. R. Frensley'a ([123], teoria pseudopotencjału) oraz W. A. Harrisona ([124], teoria LCAO (Liniowej Kombinacji Atomowych Orbitali)).

Ten szczególnie układ pasm pozwala na sterowanie szerokością separacji pomiędzy pierwszym najniższym podpasmem elektronowym a najwyższym leżącym podpasmem dziurowym poprzez zmianę szerokości warstw InAs czy GaSb. Ta możliwość kontrolowania opisywanych systemów sprawiła, że stały się one bardzo interesujące z technologicznej strony dla przemysłu produkującego detektory oraz lasery pracujące w zakresie podczerwieni. Zastosowanie tych materiałów we wspomnianych urządzeniach wymaga dosyć cienkich warstw z dwóch powodów:

- tylko wtedy układ InAs/GaSb może być półprzewodnikiem (odpowiednie ograniczenie przestrzenne elektronów i dziur),
- potrzebne jest odpowiednie przykrycie funkcji falowych, zmiana szerokości warstw (a co za tym idzie zmiana przestrzennej separacji stanów dziurowych i elektronowych) nie

może powodować zaniku tego przykrycia.

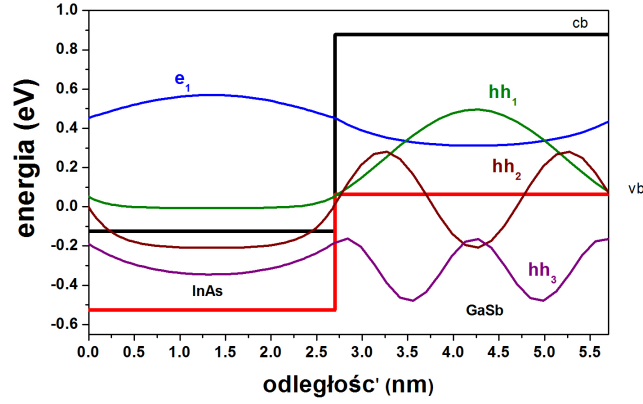
Na rysunku 4.12 przedstawiona została heterostruktura wzrastana w kierunku [001] zawierająca warstwy 15 nm InAs/ 10 nm GaSb umieszczone pomiędzy barierami z AlSb (10 nm) [121]. Analizowana struktura jest wyraźnie asymetryczna. Dodatkowo na wykresie umieszczono kwadraty funkcji falowych przesunięte o odpowiednie energie własne ( $\vec{k}_{\parallel} = 0$ ). Widoczna jest wyraźna separacja: elektrony znajdują się w warstwie InAs, natomiast dziury zlokalizowane są w obszarze antymonku galu. W zależności od szerokości warstw InAs/GaSb, sytuacja może się skomplikować z powodu hybrydyzacji stanów dziurowych i elektronowych. Niewielką hybrydyzację stanów  $lh_1$  oraz  $e_1$  pokazuje diagram 4.12, natomiast stany dziurowe  $hh_1$ ,  $hh_2$ ,  $hh_3$  nie mieszają się z innymi i pozostają ściśle w obszarze GaSb.



Rysunek 4.12: Przebieg pasm oraz kwadraty funkcji falowych przykładowej struktury AlSb/InAs/GaSb/AlSb. Kolorem czerwonym zostało oznaczone pasmo walencyjne, natomiast czarną linią- pasmo przewodnictwa. Pasma przewodnictwa oraz walencyjne AlSb nie mieszczą się w skali rysunku.

#### 4.3.1 Modelowanie supersieci typu InAs/GaSb

Modelowanie supersieci opartych na materiałach InAs/GaSb przedstawionych w pracy zostało wykonane z wykorzystaniem metody  $8 \times 8 \vec{k} \cdot \vec{p}$ . Stałe użyte podczas wykonywania obliczeń dla materiałów półprzewodnikowych InAs oraz GaSb zostały wypisane w tabeli 4.2. Badany układ jest intencjonalnie niedomieszkowany. W niniejszym rozdziale przedstawimy strukturę elektronową supersieci [001] InAs/GaSb o różnych szerokościach obszarów InAs i GaSb, co pozwoli na zilustrowanie intrygujących własności tych układów. Naszą dyskusję rozpoczniemy od supersieci o względnie wąskich obszarach InAs oraz GaSb, co powoduje względnie dobre rozseparowanie przestrzenne stanów elektronowych i przestrzennych. Rysunek 4.13 przedstawia przebieg pasma walencyjnego oraz przewodnictwa w supersieci o szerokości obszaru InAs równej 2.7 nm oraz obszaru GaSb 3 nm oraz kwadrat wyznaczonych



Rysunek 4.13: *Pasmo walencyjne (kolor czerwony) oraz przewodnictwa (czarny) w supersieci 2.7 nm InAs/3 nm GaSb wraz z kwadratami funkcji falowych oraz wyznaczonymi energiami własnymi (dla  $k_{\parallel} = 0$ ).*

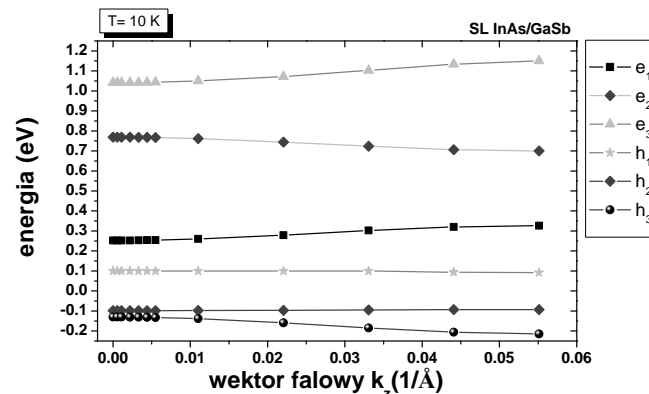
funkcji falowych przesuniętych o odpowiednie energie własne dla  $\vec{k}_{\parallel} = 0$ . Wyraźnie widać segregację przestrzenną stanów elektronowych oraz dziurowych. W warstwie InAs znajduje się stan elektronowy ( $e_1$ ), natomiast stany dziurowe ( $hh_1$ ,  $hh_2$ ,  $hh_3$ ) umiejscowione są w obszarze materiału GaSb. Przestrzenna lokalizacja stanów elektronowych i dziurowych w rozpatrywanej supersieci przypomina wyraźnie charakter tych stanów w rozpatrywanej w poprzednim rozdziale heterostrukturze AlSb/InAs/GaSb/AlSb.

Na diagramie 4.14 przedstawiono zależność energii supersieci 2.7 nm InAs/3 nm GaSb od

Tablica 4.2: Stałe Dresselhausa dla InAs oraz GaSb

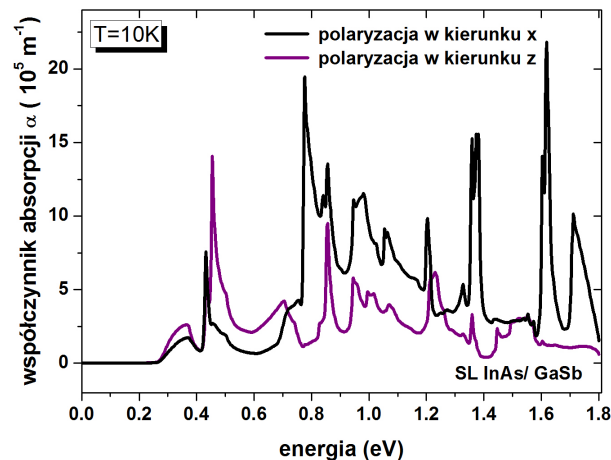
	InAs	GaSb
$L' [\frac{\hbar^2}{2m_0}]$	-15.695	-7.856
$M [\frac{\hbar^2}{2m_0}]$	-4.0	-5.0
$N' [\frac{\hbar^2}{2m_0}]$	-15.895	-10.656
$B [\frac{\hbar^2}{2m_0}]$	0.0	0.0
$P [\frac{\hbar^2}{2m_0}]$	22.2	22.4
$s [\frac{\hbar^2}{2m_0}]$	-4.792	-2.252
$\Delta_{so} (eV)$	0.38	0.752

wektora supersieci  $k_z$ . Niektóre z widocznych sześciu minipasm wydają się być płaskie a nie paraboliczne (szczególnie pierwsze pasmo  $h_1$ . Jest to spowodowane wybraną skalą rysunku. Krzywe absorpcji międzypasmowej i wewnątrzpasmowej (odpowiednio rys. 4.15 i 4.16) dla supersieci 2.7 nm InAs/3 nmGaSb wskazują wyraźnie na brak współczynnika absorpcji międzypasmowej w niższym przedziale energii, który spowodowany jest segregacją funkcji falowych



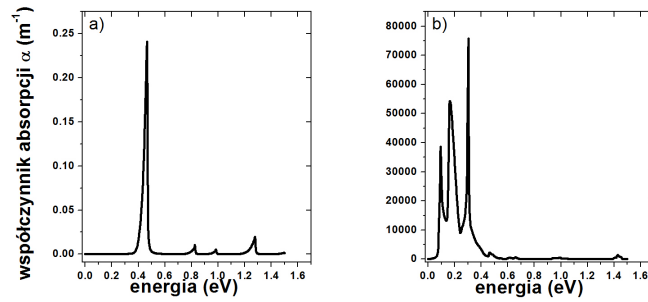
Rysunek 4.14: Dyspersja dla supersieci 2.7 nm InAs/ 3 nm GaSb.

elektronów i dziur. Współczynnik absorpcji pochodzący z przejść w paśmie przewodnictwa jest wyraźnie mniejszy w porównaniu z jego odpowiednikiem dla pasma walencyjnego.



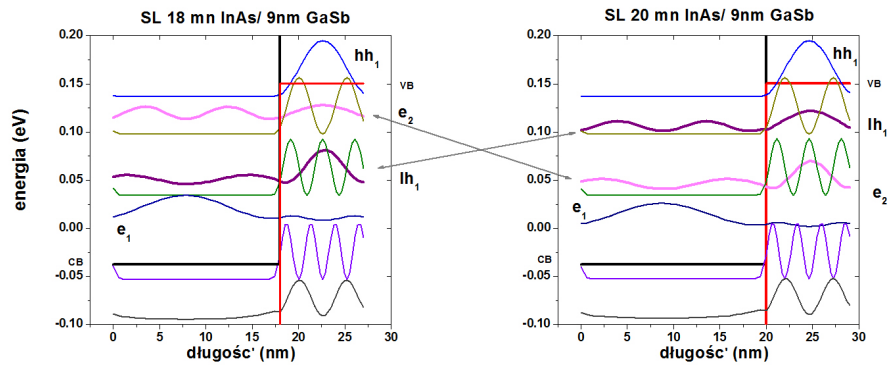
Rysunek 4.15: Współczynnik absorpcji międzypasmowej  $\alpha$  supersieci 2.7 nm InAs/ 3nm GaSb.

W dalszej części pracy przeprowadzono obliczenia dla supersieci InAs/GaSb zmieniając szerokość warstw InAs oraz GaSb w szerokim zakresie. Zanim przejdziemy do ważnego technologicznie problemu inżynierii przerwy w tych strukturach, rozpatrzmy supersieci o szerokości warstwy InAs równej 18 i 20 nm oraz szerokości warstwy GaSb równej 9 nm przedstawionej na rysunku 4.17. Większa szerokość warstw w stosunku do supersieci dyskutowanej na początku podrozdziału powoduje powstawanie wielu stanów elektronowych i dziurowych. W wypadku, gdy energie nominalnych stanów elektronowych i dziurowych są bliskie siebie, następuje ich hybrydyzacja. Takie zhybrydyzowane stany są zlokalizowane w podobnym stopniu w obszarze InAs i GaSb i tylko precyzyjna analiza ich funkcji falowych pozwala im przypisać elektronowy



Rysunek 4.16: Współczynnik absorpcji wewnątrzprasmowej  $\alpha$  supersieci 2.7 nm InAs/ 3 nm GaSb (w paśmie przewodnictwa (a) oraz walencyjnym (b)).

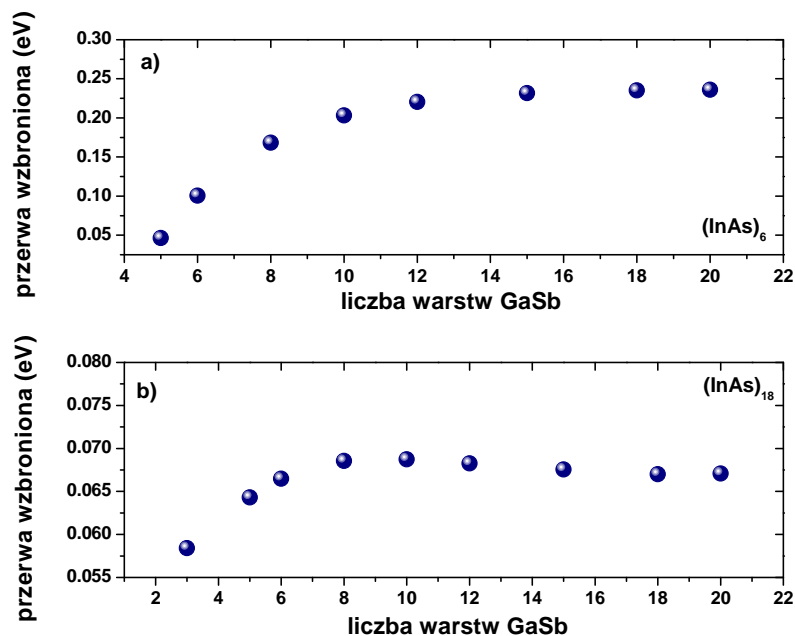
czy dziurowy charakter. Również kolejność stanów na skali energii może zmieniać się w zależności od szerokości obszrów InAs i GaSb. Przejdziemy teraz do dyskusji problemu jak można



Rysunek 4.17: Hybrydyzacja wyższego stanu elektronowego zlokalizowanego głównie w InAs ( $e_2$ ) z najwyższym stanem lekkich dziur ( $lh_1$ ) zlokalizowanym głównie w GaSb dla dwóch różnych supersieci InAs/GaSb o szerokościach warstw podanych na rysunkach. Przebieg pasma przewodnictwa zaznaczono czarną linią ciągłą a walencyjnego ciągłą linią czerwoną. Pokazano kwadraty funkcji envelopes dla 4 stanów hh, 2 stanów lh, oraz dwóch stanów jednoelektronowych przesunięte na osi energii o energie tych stanów. Dwa stany zhybrydyzowane  $e_2 - lh_1$  zaznaczono grubszymi liniami. Mała zmiana parametrów supersieci powoduje (po prawej stronie warstwa InAs ma szerokość o 2 nm większą) zmianę położenia stanów zhybrydyzowanych. Na lewym rysunku zhybrydyzowany stan o przeważającym charakterze  $e_2$  leży powyżej stanu o dominującym charakterze stanu  $lh_1$ , na rysunku prawym kolejność energetyczna tych stanów jest odwrócona.

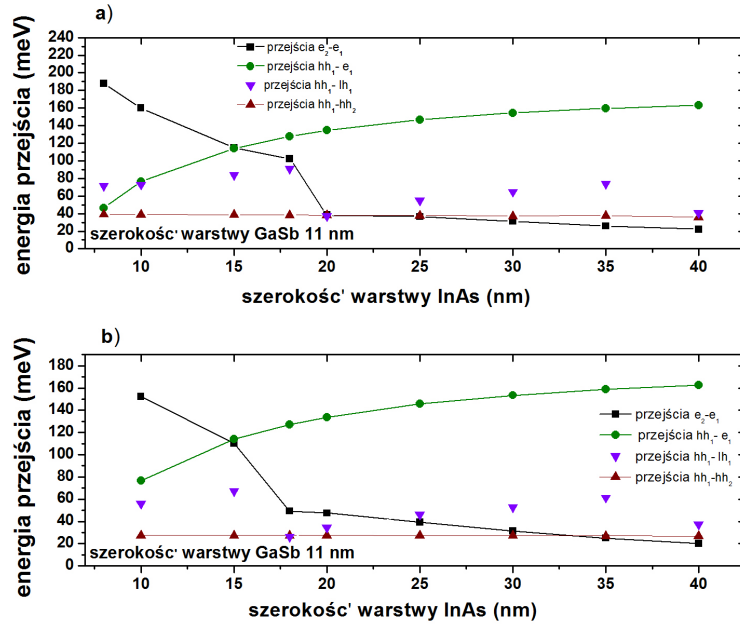
wpływać na wielkość przerwy energetycznej poprzez modyfikację parametrów określających geometrię supersieci. Zależności energii wzbronionej od szerokości warstw budujących supersieci II-go typu InAs/GaSb przedstawiają wykresy 4.18 a, b. Rachunki zostały wykonane dla stałej szerokości warstwy InAs (6 oraz 18 monowarstw) przy zmieniającej się, w zakresie

od 2 do 22 monowarstw (ML), szerokości GaSb. Przerwa energetyczna zdefiniowana została jako odległość energetyczna pomiędzy pierwszym stanem dziurowym a pierwszym elektronowym. Jak widać na wykresie, począwszy od pewnej szerokości GaSb (około 10 monowarstw) wartość przerwy wzbronionej zmienia się już w niewielkim stopniu. Najbardziej gwałtowne zmiany energii wzbronionej zachodzą przy węższych warstwach GaSb (mniejszych niż 10 ML). Należy również zauważyć, iż dla grubszej warstwy InAs ta różnica to około 0.01 eV, natomiast w przypadku  $(\text{InAs})_6$  przerwa energetyczna zmienia się o wartość ok. 0.15 eV. Zmiana szerokości warstwy GaSb powoduje więc zmianę wartości przerwy wzbronionej, a co za tym idzie przesuwają krawędź współczynnika absorpcji. W celu dokładniejszej analizy zostały do-



Rysunek 4.18: Zależność przerwy wzbronionej dla supersieci InAs/GaSb w zależności od szerokości warstwy GaSb (mierzonej liczbą warstw atomowych) przy ustalonej szerokości warstwy InAs równej sześć warstw dwuatomowych (panel a)) oraz 18 warstw dwuatomowych (panel b)). Przyjęto szerokość warstwy GaSb równą  $3.1\text{\AA}$ , a dla InAs  $3\text{\AA}$ .

datkowo wykreślone krzywe zależności energii przejść pomiędzy stanami tego samego typu (dziurowymi oraz elektronowymi) oraz mieszanymi w przypadku zmieniającej się tym razem szerokości warstwy InAs, przy stałej szerokości antymonku galu (rys. 4.19). Łatwo zauważyć ogromną zależność tych energii od geometrii supersieci. Niezwykle silnie zmienia się energia przejść pomiędzy dwoma pierwszymi stanami elektronowymi. Najmniej czułe na manipulowanie szerokością warstwy InAs okazują się być przejścia pomiędzy pierwszym a drugim stanem ciężko dziurowym niezależnie od rozmiaru warstwy GaSb. Widoczne na rys. 4.19 'dziwne' zachowanie krzywej zależności energii przejść  $e_2 - e_1$  oraz  $hh_1 - lh_1$  wynika z silnego mieszania



Rysunek 4.19: Zależność energii przejść od szerokości warstwy InAs (w nm) dla supersieci InAs/GaSb przy stałej szerokości warstwy GaSb (9 nm panel (a) oraz 11 nm panel (b)).

się stanów elektronowych i dziurowych przy pewnych szerokościach warstw InAs i GaSb (rys. 4.17). Szczegółowa analiza funkcji falowych pozwoliła na ustalenie dominującego charakteru (elektronowy czy dziurowy) stanów supersieci i potwierdzenie naszej tezy. Zaznaczone na rysunku przejścia  $hh_1 - e_1$  odpowiadają przerwie energetycznej, która będzie określała próg absorpcji międzypasmowej.

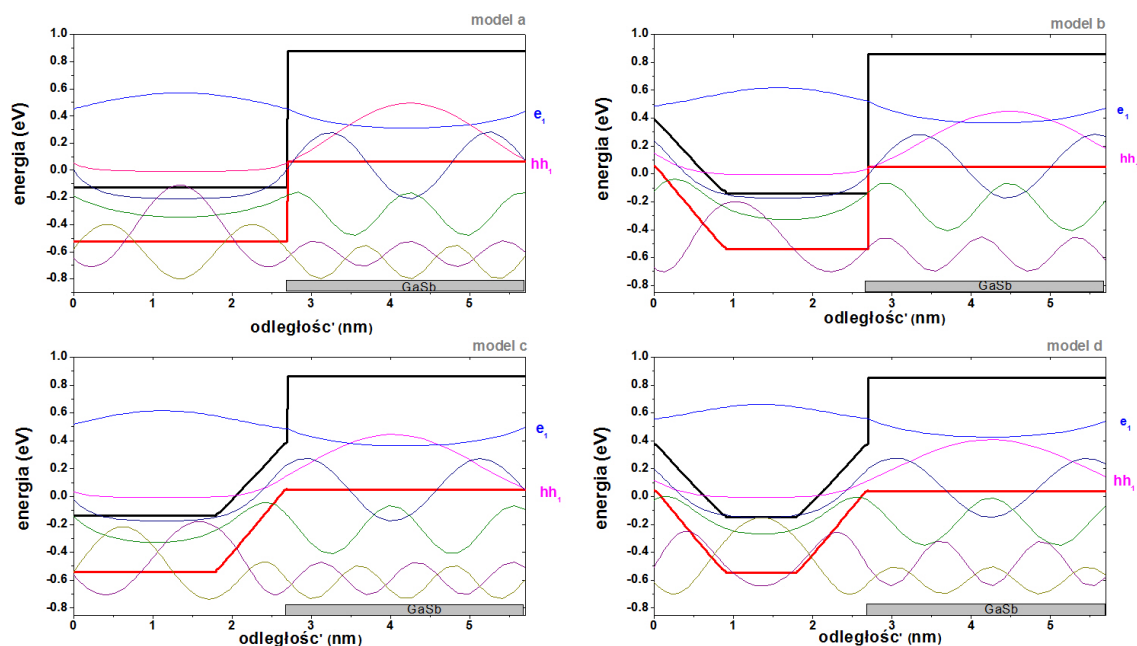
#### 4.3.2 Uwzględnienie zjawisk na interfejsie supersieci InAs/GaSb

W ostatnich latach zostało pokazane z pomocą badań teoretycznych [116], [117], [118], a także eksperymentalnych [119], [120], iż dokładna analiza geometrii i chemicznego składu interfejsu w przypadku struktur InAs/GaSb jest niezbędna do zrozumienia oraz modelowania struktur opartych na tych materiałach. Mieszanie się atomów (ang. interfacial mixing) na interfejsie wpływa na optyczne oraz elektroniczne właściwości badanych struktur. Atomy indu a także antymonu mają skłonność do dyfuzji do sąsiadujących obszarów. Badania eksperymentalne pokazały interesującą zależność pomiędzy temperaturą wzrostu danego materiału a długością penetracji przez atom In lub Sb oraz ich profilami koncentracji. Przykładowo w publikacjach R. Magri oraz J. Steinshnidera [118], [119] przy temperaturze wzrostu  $525^\circ\text{C}$  obszar penetracji arsenku indu przez Sb wydłuża się aż do 5-6 monowarstw, podczas gdy

atomy indu w GaSb mogą być znalezione nawet w odległości 11 monowarstw od interfejsu. R. Magri wraz z A. Zunger'em wykazali [118], iż segregacja antymonu występuje głównie w przypadku 'normalnego interfejsu', co oznacza InAs wzrastany na GaSb i daje wiązanie Ga-As. Inną możliwością jest tak zwany 'odwrócony interfejs' (GaSb wzrasta na InAs), co prowadzi do wiązania międzypowierzchniowego In- Sb i segregacji indu. W obydwu przypadkach segregacja powoduje dyfuzję indu oraz antymonu do sąsiadujących warstw.

W przedstawionej pracy doktorskiej rozpatrywany był jedynie 'normalny interfejs'. Modelowanie dyfuzji antymonu do warstwy materiału InAs dla supersieci zostało wykonane umieszczając na interfejsie warstwę stopu  $InAs_xSb_{(1-x)}$ . Analizowane struktury składały się z warstwy InAs o szerokości 2.7 nm oraz 3 nm-owej warstwy GaSb. Obliczenia zostały wykonane w temperaturze 10 K. W celu określenia wpływu dyfuzji Sb do warstwy InAs należało porównać różne rodzaje supersieci, począwszy od struktury, w której antymon wnika bardzo daleko w głąb sąsiedniego materiału, a skończywszy na układzie pozbawionym zjawiska dyfuzji.

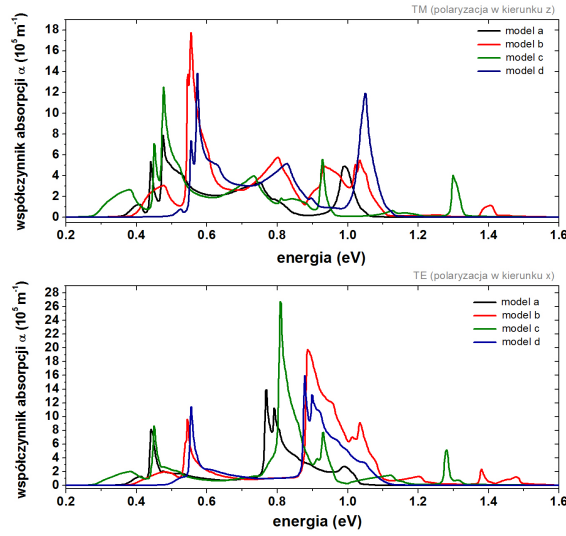
Rysunek 4.20 przedstawia przebieg pasm oraz postać funkcji falowych dla supersieci opartej



Rysunek 4.20: Układ pasm oraz funkcje falowe dla różnych modeli wnikanie antymonu do warstwy GaSb ( $T = 10$  K). Model a- brak zjawiska dyfuzji, b- atomy antymonu dyfundują w głąb warstwy InAs z lewej strony, c- dyfuzja Sb następuje ze strony prawego interfejsu, d- Sb wnika do InAs z obu stron.

na heterostrukturze (2.7 nm InAs/3 nm GaSb) dla czterech modeli: a) brak zjawiska dyfuzji, b) atomy antymonu dyfundują w głąb warstwy InAs z lewej strony, c) dyfuzja Sb następuje ze strony prawego interfejsu, d) Sb wnika do InAs z obu stron. Założona szerokość możliwej dyfuzji antymonu w głąb sąsiedniego materiału to 0.9 nm. Krzywe współczynnika absorpcji przedstawione na rysunkach 4.21 pokazują ogromne znaczenie wnikanie atomów antymonu





Rysunek 4.21: Absorpcja dla różnych modeli dyfuzji antymonu do 0.9 nm warstwy InAs dla  $T = 10$  K: a) brak zjawiska dyfuzji, b) atomy antymonu dyfundują w głąb warstwy InAs z lewej strony, c) dyfuzja Sb następuje ze strony prawego interfejsu, d) Sb wnika do InAs z obu stron.

do warstwy InAs. W przypadku każdego z zaproponowanych modeli krawędź absorpcji (czy to w przypadku polaryzacji TE, czy TM) jest inna, a różnica pomiędzy krawędziami absorpcji sięga  $\sim 0.1$  eV. Również piki, wskazujące przejścia międzypasmowe, znajdują się w innych zakresach energii dla modeli a), b), c) czy d).

Struktury typu InAs/GaSb z powodu specyficznego ułożenia pasm mają ciekawe właściwości fizyczne. Ich modelowanie wymaga rozważenia dodatkowych zjawisk takich jak dyfuzja na interfejsach materiałów. W przedstawionym rozdziale pokazany został wpływ dyfuzji antymonu do warstw InAs na współczynnik absorpcji dla supersieci. Ważne jest również zaakcentowanie wyraźnego wpływu geometrii na przejścia między i wewnątrz pasmowe. Nawet jeśli w strukturach typu InAs/GaSb występuje wyraźne grupowanie się stanów dziurowych i elektronowych w poszczególnych warstwach materiałów, należy mieć na uwadze możliwą hybrydyzację tych stanów.



## Rozdział 5

# PODSUMOWANIE

Przedstawiona rozprawa doktorska dotyczy modelowania oraz analizy struktur półprzewodnikowych. Zasadniczym celem niniejszej pracy było przedstawienie oraz opracowanie teorii i schematu obliczeniowego, który umożliwiałby realistyczne modelowanie układów półprzewodnikowych, również tych z modulowaną magnetyzacją. Symulacje zostały wykonane za pomocą pakietu numerycznego *nextnano*<sup>3</sup>, który został rozszerzony o Hamiltonian oddziaływania wymiennego p-d, uzupełniony o możliwość wykonywania obliczeń zgodnie z modelem Burta-Foremana i możliwość wyznaczania struktury elektronowej supersieci. Praca dotyczy różnych typów układów półprzewodnikowych: począwszy od prostych studni kwantowych, po wielostudnie czy skomplikowane tranzystory polowe.

Problemy poruszane w rozprawie dotyczą jak najbardziej realistycznego modelowania układów, również tych z warstwą półprzewodnika półmagnetycznego. Otrzymane wyniki teoretyczne pozwalają stwierdzić:

- Napięcie przyłożone do bramki tranzystora FET z kanałem (Ga,Mn)As daje możliwość sterowania ferromagnetyzmem w tym układzie. Prosty klasyczny model obliczeń oparty na przybliżeniu Thomasa-Fermiego daje rezultaty zgodne z eksperymentalnymi danymi. Odpowiednia koncentracja domieszki Mn powoduje ferromagnetyzm wywołany przez zdelokalizowane lub słabo zlokalizowane dziury, a manipulacja napięciem pozwala włączać lub wyłączać fazę magnetyczną poprzez kontrolę koncentracji dziur w kanale. Stany powierzchniowe zmniejszają w znacznym stopniu gęstość dziur w warstwie półprzewodnika półmagnetycznego. Dlatego interfejs tlenek/(Ga,Mn)As z minimalną gęstością stanów powierzchniowych pozwoliłby na bardziej efektywną manipulację gęstościami dziur za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego (napięcia), a co za tym idzie również temperaturą Curie.
- Struktury typu InAs/GaSb z powodu charakterystycznego ułożenia pasm mają bardzo interesujące właściwości fizyczne. Ich modelowanie wymaga rozważenia dodatkowych zjawisk takich jak dyfuzja na interfejsie czy hybrydyzacja stanów elektronowych i dziurowych. Ważne jest również zaakcentowanie wyraźnego wpływu geometrii na przerwę

wzbronioną oraz przejścia między i wewnątrz pasmowe. Nawet jeśli w strukturach typu InAs/GaSb występuje często wyraźne grupowanie się stanów dziurowych i elektronowych w poszczególnych warstwach materiałów, należy mieć na uwadze możliwą hybrydyzację tych stanów. Szczególny układ pasm heterostruktur InAs/GaSb pozwala na sterowanie szerokością separacji pomiędzy pierwszym najniższym podpasmem elektronowym a najwyżej leżącym podpasmem dziurowym poprzez zmianę szerokości warstw InAs czy GaSb. Właśnie ta możliwość kontrolowania opisywanych systemów sprawia, że stały się one bardzo interesujące z technologicznej strony dla przemysłu produkującego detektory oraz lasery pracujące w zakresie podczerwieni.

- Przedstawione zostały dwa podejścia w modelowaniu heterostruktur metodą  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ : z zastosowaniem powszechnie stosowanego zsymetryzowanego Hamiltonianu Luttingera-Kohna (dla materiałów o strukturze wurcytu jest to Hamiltonian Rashba-Sheka-Pikusa) oraz niesymetryzowanego Hamiltonianu Burta-Foremana, w którym istotna jest kolejność operatorów różniczkowania. Wykonane obliczenia pokazują widoczne różnice pomiędzy tymi dwiema metodami, które są szczególnie widoczne w przypadku materiałów o strukturze wurcytu. Jednak nawet dla prostych struktur typu GaAs/AlAs te dwa modele dają różne rezultaty w przypadku większych wartości wektora  $\vec{k}$ . Ponieważ obliczanie struktury elektronowej jest niezwykle ważnym elementem opisu systemów półprzewodnikowych wybór odpowiedniej metody może mieć duże znaczenie dla realistycznego modelowania struktur półprzewodnikowych.
- Wprowadzenie oddziaływania wymiennego p-d do metody  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  pozwala na bardziej realistyczne modelowanie struktur z modulowaną magnetyzacją. Następuje modyfikacja struktury elektronowej badanych układów półprzewodnikowych, m.in. rozseparowanie zdegenerowanych stanów dziurowych oraz zmiany w ich położeniu, co wpływa również na otrzymane gęstości dziur.

# SPIS SKRÓTÓW

SKRÓT/ SYMBOL	OPIS
ALD	metoda osadzania warstw atomowych, ang. atomic layer deposition
$\alpha$	współczynnik absorpcji
$B_G$	stała oddziaływania wymiennego p-d
CB	pasmo przewodnictwa, ang. conduction band
CVD	metoda chemicznego osadzania z fazy gazowej, ang. chemical vapour deposition
$\Delta_{so}$	stała rozszczepienia spin-orbita
DMS	rozrzedzone półprzewodniki półmagnetyczne, ang. dilute magnetic semiconductors
$e_1, e_2, e_3$	kolejne stany elektronowe
$E_C, E_V$	wierzchołek pasma przewodnictwa, walencyjnego
$E_F$	poziom Fermiego
$E_G$	przerwa energetyczna
FET	tranzystor polowy, ang. field-effect transistor
$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$	stałe Luttingera
$h$	stała Plancka
Hamiltonian B-F	Hamiltonian Burta-Foremana
Hamiltonian L-K	Hamiltonian Luttingera-Kohna
$hh_1, hh_2, hh_3...$	pierwszy, drugi, trzeci stan ciężko-dziurowy
IEC	oddziaływanie wymienne między warstwami, ang. interlayer exchange coupling
$\vec{k}$	wektor falowy
$k_B$	stała Boltzmannna
$lh_1, lh_2, lh_3...$	pierwszy, drugi, trzeci stan lekko-dziurowy
MBE	epitaksja z wiązek molekularnych, ang. molecular beam epitaxy

ML	monowarstwa, ang. monolayer
MOCVD	epitaksja z wiązek molekularnych, ang. metal organic chemical vapor deposition
MQW	wielostudnia kwantowa, ang. multiple quantum well
$\mu_B$	magneton Bohra
$\psi(\vec{r}), \Psi(\vec{r})$	funkcja falowa
$so_1, so_2, so_3...$	pierwszy, drugi, trzeci stan split-off
QW	studnia kwantowa, ang. quantum well
VB	pasmo walencyjne, ang. valence band
VBO	nieciągłość pasma walencyjnego, ang. valence band offset
VLS	metoda wzrostu pod kroplą metalu, ang. vapour-liquid-solid
zb	blenda cynkowa, ang. zinc blende

## Dodatek A

# Wyprowadzenie zależności temperatury Curie od gęstości dziur

Zaobserwowanie ferromagnetyzmu w rozcieńczonych półprzewodnikach magnetycznych, a następnie intensywne badania nad tymi materiałami dały możliwość uzyskania kontroli nad tym zjawiskiem i sterowania ferromagnetyzmem m.in w strukturach FET z cienką warstwą DMS za pomocą zewnętrznego pola. Odpowiedni opis teoretyczny tego zjawiska pozwala na prognozowanie możliwych zmian temperatury Curie. W przedstawionej rozprawie do wyznaczenia  $T_C(V_G)$  dla struktury FET wykorzystana została formuła zgodnie z teorią opisaną w [78], [79], [80]:

$$T_C = \frac{S(S+1)N_0\rho_S A_F \beta^2 x_{eff}}{12k_B T} \int \frac{p^2(z)}{p_S^2} = \int dz T_C(p(z)) \cdot \int dz \frac{p(z)^2}{p_S^2}. \quad (\text{A.1})$$

Z wyznaczonej gęstości dziur  $p(z)$  otrzymuje się gęstość  $p_S = \int dz p(z)$  oraz odpowiednio gęstość stanów  $\rho_S = \frac{\partial p_S}{\partial E_F}$ ;  $\beta$  to całka wymiany,  $N_0$ - koncentracja kationów,  $x_{eff}$  w przypadku (Ga,Mn)As efektywna koncentracja manganu,  $A_F$ - parametr Fermiego. W przypadku stałej gęstości dziur ( $p(z) = p$ ) równanie A.1 jest standardową formułą na  $T_C$  dla przypadku 3D dla modelu Zenera w ramach przybliżenia pola średniego. W naszych rozważaniach należy pamiętać, że w rozpatrywanym przypadku struktury FET średnia droga swobodna jest mniejsza od szerokości kanału  $d$  oraz wspomniana szerokość  $d$  jest dużo mniejsza od długości koherencji  $L$ . Konsekwencją tego jest poszerzenie stopni w 2D gęstości stanów (DOS) spowodowane rozpraszaniem. Własności układu można opisać wprowadzając globalny parametr porządku (podobnie jak dla ferromagnetyzmu w studniach (Cd,Mn)Te, gdzie parametrem porządku było rozszczepienie stanów energetycznych nośników  $\Delta$ ). W rozpatrywanym przez nas przypadku:

$$\Delta = \beta A_F \int dz \frac{M(z)}{g\mu_B} \frac{\sum_i^n |\Psi_i(z)|^2}{n}, \quad (\text{A.2})$$

sumowanie jest po  $n$  funkcjach envelope stanów dziurowych w studni, więc:

$$\frac{\sum_i^n |\Psi_i(z)|^2}{n} = \frac{p(z)}{\int dz p(z)} = \frac{p(z)}{p_S}.$$

Namagnesowanie w równaniu A.2 jest dane przez:

$$M(z) = g\mu_B N_0 x_{eff} < S(z) > = g\mu_B N_0 x_{eff} B_S(g\mu_B H^*(z)/k_B T), \quad (\text{A.3})$$

gdzie:

$$H^*(z) = \frac{\beta}{4g\mu_B} \sum_i^n |\Psi_i(z)|^2 \Delta_i \rho_{is}. \quad (\text{A.4})$$

Zakładając, że rozszczepienie spinowe  $\Delta_i$  oraz 2D DOS  $\rho_{is}$  są niezależne od  $i$  otrzymujemy równanie w przybliżeniu pola średniego:

$$\Delta = \beta^2 \int dz p(z) N_0 x_{eff}(z) B_S\left(\frac{\Delta \rho_s p(z)}{4k_B T p_S}\right) / p_S, \quad (\text{A.5})$$

gdy  $\rho_S = \sum_i^n \rho_{is}$ , co prowadzi do równania wyjściowego A.1, ponieważ funkcja Brillouina może być przybliżona:

$$B_S(y) \approx S(S+1)y/3 \text{ dla } y \ll 1, \text{ dla } y = g\mu_B H^*(z)/k_B T = g\mu_B \beta p(z) \Delta \rho_s / (4g\mu_B k_B T p_S) = \beta \Delta \rho_s p(z) / (4k_B T p_S),$$

stąd ostatecznie funkcja Brillouina:

$$B_S = S(S+1)\beta \Delta \rho_s p(z) / (12k_B T p_S).$$

Powyżej przedstawiono ideę otrzymania wyrażenia na  $T_C$ , a dokładniejszy opis procedury znajduje się w zacytowanych w tym dodatku artykułach.



## Dodatek B

# Obrót Hamiltonianu $\vec{k} \cdot \vec{p}$

Dodatek zawiera opis procedury obrotu Hamiltonianu  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  Burta-Foremana dla materiałów o strukturze wurcytu (podrozdział 2.3.2) na przykładzie części opisującej pasmo walencyjne o wymiarze  $6 \times 6$ . Macierz ta ma formę blokową:

$$H_{val} = \begin{bmatrix} 0 & H_{vv} \\ H_{vv} & 0 \end{bmatrix}.$$

Dzięki temu wystarczy dokonać obrotu części  $H_{vv}$ , czyli dokonać przejścia z układu współrzędnych wyznaczonego w naturalny sposób przez osie krystalograficzne kryształu do układu współrzędnych używanego w symulacji i w naturalny sposób wyznaczonego przez kierunek wzrostu heterostruktury.

### B.1 Obracanie części Hamiltonianu $H_{vv}$ opisującego pasma dziurowe

Część Hamiltonianu  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  Burta-Foremana opisującego pasma dziurowe  $H_{vv}$  może być zapisany w pakiecie numerycznym *nextnano*<sup>3</sup> jako suma macierzy  $M_1, M_2, \dots, M_9$  przemnożonych przez odpowiednie iloczyny współrzędnych wektora  $\vec{k}$ :

$$H = M_1 k_x^2 + M_2 k_y^2 + M_3 k_z^2 + M_4 k_x k_y + M_5 k_x k_z + M_6 k_y k_z + M_7 k_y k_x + M_8 k_z k_x + M_9 k_z k_y, \quad (\text{B.1})$$

gdzie:

$M_1, M_2, \dots, M_9$ - macierze współczynników.

(UWAGA: Zsymetryzowany Hamiltonian Luttingera-Kohna może być analogicznie przedstawiony w postaci sumy:  $H = M_1 k_x^2 + M_2 k_y^2 + M_3 k_z^2 + M_4 k_x k_y + M_5 k_x k_z + M_6 k_y k_z$ .)

Podmacierze  $H_{vv}$  Hamiltonianu Burta-Foremana to macierze o wymiarach  $3 \times 3$  w bazie  $x, y, z$ ; oznaczmy zmienne kartezjańskie przez  $\alpha, \beta \in \{x, y, z\}$ . Wracając do części 2.2.3 i

przypominając postać Hamiltonianu dla heterostruktur (równanie 2.36)  $H_{vv}$  można zapisać:  $H_{vv} = \sum_{\alpha\beta} \hat{D}_{\alpha\beta} k_\alpha k_\beta$ . Niech  $\hat{D}_{\alpha\beta}$  to macierze współczynników, które zawierają tylko stałe  $L, M, N_+, N_-$ .

Obracając macierz  $H_{vv}$  możemy zapisać ([65]):

$$\hat{H}'_{vv}(\vec{k}') = R \hat{H}_{vv}(R^{-1}\vec{k}') R^T = R((R^{-1}\vec{k}')_\alpha \hat{D}_{\alpha\beta} (R^{-1}\vec{k}')_\beta) R^T. \quad (\text{B.2})$$

Zakładając, że współrzędne wektora falowego w nowej bazie mają postać  $k_\alpha = r_{\alpha\beta} k'_\beta$ , możliwe jest znalezienie iloczynu:

$$k_\alpha k'_\alpha = r_{\alpha\beta} k'_\beta r_{\alpha'\gamma} k'_\gamma = r_{\alpha\beta} r_{\alpha'\gamma} k'_\beta k'_\gamma, \quad (\text{B.3})$$

gdzie  $r_{\alpha\beta}$  to elementy macierzy obrotu  $R$ :

$$R^{-1} = \begin{pmatrix} r_{xx} & r_{xy} & r_{xz} \\ r_{yx} & r_{yy} & r_{yz} \\ r_{zx} & r_{zy} & r_{zz} \end{pmatrix}.$$

Wstawiając B.3 do równania B.2:

$$\begin{aligned} \hat{H}'_{vv}(\vec{k}') &= R \left( \sum_{\alpha\alpha'} k_\alpha \hat{D}_{\alpha\alpha'} k_{\alpha'} \right) R^T = \sum_{\beta\beta'} R \left( \sum_{\alpha\alpha'} r_{\alpha\beta} k'_\beta \hat{D}_{\alpha\alpha'} r_{\alpha'\beta'} k'_{\beta'} \right) R^T = \\ &= \sum_{\beta\beta'} k'_\beta R \left( \sum_{\alpha\alpha'} r_{\alpha\beta} \hat{D}_{\alpha\alpha'} r_{\alpha'\beta'} \right) R^T k'_{\beta'}. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Otrzymujemy stąd:

$$\hat{H}'_{vv}(\vec{k}') = \sum_{\beta\beta'} k'_\beta \hat{\hat{D}}_{\beta\beta'} k'_{\beta'}, \quad (\text{B.5})$$

gdzie:

$$\hat{\hat{D}}_{\beta\beta'} = R \left( \sum_{\alpha\alpha'} r_{\alpha\beta} \hat{D}_{\alpha\alpha'} r_{\alpha'\beta'} \right) R^T \quad (\text{B.6})$$

Stosując tę procedurę do wszystkich macierzy  $3 \times 3$  uzyskuje się postać części  $H_{vv}$  w nowym układzie współrzędnych.

Przykładowo niech Hamiltonian posiada tylko elementy na diagonalu:

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} k_x L_1 k_x & 0 & 0 \\ 0 & k_y L_1 k_y & 0 \\ 0 & 0 & k_z L_2 k_z \end{bmatrix},$$

macierze współczynników mają wtedy postać:

$$D_{xx} = \begin{pmatrix} L_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, D_{yy} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & L_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, D_{zz} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & L_2 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.7})$$

Zapisanie iloczynów  $k_x k_x$ ,  $k_y k_y$ ,  $k_z k_z$  w nowej bazie oraz przemnożenie przez odpowiednie macierze współczynników da wypisany powyżej Hamiltonian w nowym układzie współrzędnych. W podobny sposób dostajemy wyrażenia na obrócony Hamiltonian opisujący człony zawierające oddziaływanie pomiędzy pasmami przewodnictwa, oraz przewodnictwa i pasm walencyjnych.



## Dodatek C

# Współczynnik absorpcji

Zjawiska optyczne w półprzewodnikach (podstawa wielu zastosowań tych materiałów (lasery, diody świecące)) to oddziaływanie fali elektromagnetycznej z danym materiałem półprzewodnikowym. Temu oddziaływaniu towarzyszyć może pochłanianie i odbijanie tej fali, a także wyświecanie (luminescencja) czy jej rozpraszanie. Na powierzchni danego ośrodka światło może zostać odbite, a także jednocześnie jego część może zostać pochłonięta i przekształcona w ciepło lub wyemitowana ponownie z inną częstotliwością. W kryształach współczynnik absorpcji definiuje się jako ilość zaabsorbowanych fotonów na jednostkę długości:

$$\alpha = \frac{\text{fotony pochłonięte w jednostce czasu przez jednostkę objętości}}{\text{liczba wstrzykniętych fotonów w jednostce czasu na jednostkę powierzchni}}.$$

Rozważania rozpoczniemy od wypisania zależności łączącej tensor dielektryczny ( $\varepsilon_{ij}$ ) z podatnością elektryczną ( $\chi_{ij}$ ):

$$\varepsilon_{ij}(\omega) = \delta_{ij} + 4\pi\chi_{ij}(\omega). \quad (\text{C.1})$$

Tensor  $\varepsilon_{ij}$  może zostać rozdzielony na część rzeczywistą i urojoną:

$$\varepsilon_{ij}(\omega) = \varepsilon_{ij}^1(\omega) + i\varepsilon_{ij}^2(\omega).$$

Obie części tensora dielektrycznego są ze sobą związane związkami dyspersyjnymi nazywanymi relacjami Kramersa-Kroniga.

Współczynnik załamania ( $n$ ) i współczynnik ekstynkcji ( $\kappa$ ) promieniowania z funkcją dielektryczną łączą związki:

$$n^2 - \kappa^2 = \varepsilon_1, \quad (\text{C.2})$$

$$2n\kappa = \varepsilon_2. \quad (\text{C.3})$$

Współczynnik absorpcji światła w ośrodku daje się wyrazić:

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c}. \quad (\text{C.4})$$

Podatność elektryczna:

$$\chi_{ij}(\omega) = \frac{e^2 \hbar^2}{4\pi \varepsilon_0 m^2 \omega^2 \Omega} \sum_{n, n', \vec{k}, \sigma} (f_{n, \vec{k}, \sigma} - f_{n', \vec{k}, \sigma}) \langle n', \vec{k}, \sigma | \nabla_i | n, \vec{k}, \sigma \rangle \langle n, \vec{k}, \sigma | \nabla_j | n', \vec{k}, \sigma \rangle \times \left( P \frac{1}{\hbar \omega - (E_{n, \vec{k}} - E_{n', \vec{k}})} + i\pi \delta \left( \hbar \omega - (E_{n, \vec{k}} - E_{n', \vec{k}}) \right) \right). \quad (\text{C.5})$$

pozwoili wyznaczyć współczynnik absorpcji, do czego zgodnie z relacją wypisaną wcześniej potrzebna nam jej część urojona:

$$\chi_{ij}^2(\omega) = \frac{i\pi e^2 \hbar^2}{4\pi \varepsilon_0 m^2 \omega^2 \Omega} \sum_{n, n', \vec{k}, \sigma} (f_{n, \vec{k}, \sigma} - f_{n', \vec{k}, \sigma}) \langle n', \vec{k}, \sigma | \nabla_i | n, \vec{k}, \sigma \rangle \langle n, \vec{k}, \sigma | \nabla_j | n', \vec{k}, \sigma \rangle \times \delta \left( \hbar \omega - (E_{n, \vec{k}} - E_{n', \vec{k}}) \right). \quad (\text{C.6})$$

Rzutując tensor podatności dielektrycznej  $\chi_{ij}$  na wektor polaryzacji padającego światła o składowych  $\varepsilon_j$ ,  $j = x, y, z$ :

$$\frac{1}{4\pi} \varepsilon_2 \omega = \varepsilon_i^* \chi_{ij} \varepsilon_j, \quad (\text{C.7})$$

a następnie przyjmując stały współczynnik załamania światła można zapisać wzór na współczynnik absorpcji w funkcji częstości:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} \kappa(\omega) = \frac{\omega}{nc} \varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi\omega}{nc} \varepsilon_i \chi_{ij}(\omega) \varepsilon_j. \quad (\text{C.8})$$

# Bibliografia

- [1] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Fizyka ciała stałego*, Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1986
- [2] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1976
- [3] W. T. Wenckebach, *Essentials of semiconductor physics*, Chichester: Wiley, 1999
- [4] J. Żmija, E. Nowinowski-Kruszelnicki, J. Zieliński *et al.*, *Zagadnienia wzrostu kryształów*, Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1978
- [5] A.Y. Cho, "Growth of III–V semiconductors by molecular beam epitaxy and their properties", *Thin Solid Films* **100**, 291 (1983)
- [6] J. Czochralski "Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle", *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **92**, 219 (1918)
- [7] M. A. Herman, H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy: fundamentals and current status*, Berlin: Springer, 1989
- [8] H. Akiyama, T. Someya, M. Yoshita, T. Sasaki, H. Sakaki, "Photoluminescence study of lateral confinement energy in T-shaped  $In_xGa_{1-x}As$  quantum wires", *Phys. Rev. B* **57**, 3765 (1998)
- [9] M. Grundman, R. Heitz, N. Ledentsov, O. Stier *et al.*, "Electronic structure and energy relaxation in strained InAs/GaAs quantum pyramids", *Superlattices and Microstructures* **19**, 81 (1996)
- [10] T. Kasuya, A. Yanase, "Anomalous transport phenomena in Eu-chalcogenide alloys", *Rev. Mod. Phys.* **40**, 684 (1968)
- [11] P. K. Baltzer, H. W. Lehmann, M. Robbins, "Insulating ferromagnetic spinels", *Phys. Rev. Lett.* **15**, 493 (1965)
- [12] J. K. Furdyna, "Diluted magnetic semiconductors: An interface of semiconductor physics and magnetism", *J. Appl. Phys.* **53**, 7637 (1982)

- [13] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl, Y. Merle d'Aubigné, "Observation of a ferromagnetic transition induced by two-dimensional hole gas in modulation-doped  $CdMnTe$  quantum wells", *Phys. Rev. Lett.* **79**, 511 (1997)
- [14] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgonon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszyński, S. Kolesnik, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu, "Carrier-induced ferromagnetism in  $p - Zn_{1-x}Mn_xTe$ ", *Phys. Rev. B* **63**, 085201 (2001)
- [15] J. K. Furdyna, "Diluted magnetic semiconductors", *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988)
- [16] T. Dietl, *Handbook on Semiconductors, Diluted Magnetic Semiconductors*, vol. 3B, North Holland, Amsterdam, 1994
- [17] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Mašek, J. Kučera, A. H. MacDonald, "Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors", *Rev. Mod. Phys.* **78**, 809 (2006)
- [18] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, R. Zeller, "First-principles theory of dilute magnetic semiconductors", *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1633 (2010)
- [19] S. A. Chambers, B. Gallagher, "Focus on dilute magnetic semiconductors", *New J. Phys.* **10**, 055004 (2008)
- [20] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmüller, L. L. Chang, L. Esaki, "Diluted magnetic III-V semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1849 (1989)
- [21] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnár, L. L. Chang, "Magnetotransport properties of  $p$ -type (In,Mn)As diluted magnetic III-V semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2664 (1992)
- [22] B. Clerjaud, "Transition-metal impurities in III-V compounds", *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 3615 (1985)
- [23] J. De Boeck, R. Oosterholt, A. Van Esch, H. Bender, C. Bruynseraede, C. Van Hoof, G. Borghs, "Nanometer-scale magnetic MnAs particles in GaAs grown by molecular beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2744 (1996)
- [24] F. Matsukura, E. Abe, H. Ohno, "Magnetotransport properties of (Ga,Mn)Sb", *J. Appl. Phys.* **87**, 6442 (2000)
- [25] T. Wojtowicz, G. Cywiński, W. L. Lim, X. Liu, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna, K. M. Yu, W. Walukiewicz, G. B. Kim, M. Cheon, X. Chen, S. M. Wang, H. Luo, " $In_{1-x}Mn_xSb$ —a narrow-gap ferromagnetic semiconductor", *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4310 (2003)



- [26] S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, H. Munekata, "Ferromagnetic order induced by photogenerated carriers in magnetic III-V semiconductor heterostructures of (In,Mn)As/GaSb", *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4617 (1997)
- [27] P. Kossacki, D. Ferrand, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, A. Wasiela, Y. Merle d'Aubigné, J.-L. Staehli, J.-D. Ganiere, W. Bardyszewski, K. Świątek, M. Sawicki, J. Wróbel, T. Dietl, "Ordered magnetic phase in  $Cd_{1-x}Mn_xTe/Cd_{1-y-z}Mg_yZn_zTe$  :  $N$  heterostructures: magneto-optical studies", *Physica E* **6**, 709 (2000)
- [28] D. Chiba, M. Yamanouchi, F. Matsukura, H. Ohno, "Electrical manipulation of magnetization reversal in a ferromagnetic semiconductor", *Science* **301**, 943 (2003)
- [29] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, K. Ohtani, "Electric-field control of ferromagnetism", *Nature* **408**, 944 (2000)
- [30] Sh. U. Yuldashev, H. Im, V. Sh. Yalishev, C. S. Park, T. W. Kang, S. Lee, Y. Sasaki, X. Liu, J. K. Furdyna, "Effect of additional nonmagnetic acceptor doping on the resistivity peak and the Curie temperature of  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  epitaxial layers", *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1206 (2003)
- [31] M. Tanaka, "Ferromagnet (MnAs)/III-V semiconductor hybrid structures", *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 327 (2002)
- [32] <http://www.nextnano.com>
- [33] S. Birner, S. Hackenbuchner, M. Sabathil, G. Zandler, J. A. Majewski, T. Andlauer, T. Zibold, R. Morschl, A. Trellakis, P. Vogl, "Modeling of semiconductor nanostructures with *nextnano*<sup>3</sup>", *Acta Physica Polonica A* **110**, 111 (2006)
- [34] S. Birner, T. Zibold, T. Andlauer, T. Kubis, M. Sabathil, A. Trellakis, P. Vogl, "nextnano: General purpose 3D simulations", *IEEE Transactions on Electron Devices* **54**, 2137 (2007)
- [35] A. Trellakis, T. Zibold, T. Andlauer, S. Birner, R. K. Smith, R. Morschl, P. Vogl, "The 3D nanometer device project nextnano: Concepts, methods, results", *J. Comput. Electronics* **5**, 285 (2006)
- [36] M. Sabathil, S. Hackenbuchner, J. A. Majewski, G. Zandler, P. Vogl, "Towards fully quantum mechanical 3D device simulations", *J. Comp. Electronics* **1**, 81 (2002)
- [37] J. M. Luttinger, W. Kohn, "Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields", *Phys. Rev.* **97**, 869 (1955)
- [38] G. Dresselhaus, "Optical absorption band edge in anisotropic crystals", *Phys. Rev.* **105**, 135 (1957)

- [39] R. C. Casella, "Symmetry of wurtzite", *Phys. Rev.* **114**, 1514 (1959)
- [40] J. L. Birman, "Polarization of fluorescence in CdS and ZnS single crystals", *Phys. Rev. Lett.* **2**, 157 (1959)
- [41] H. Morkoç, *Nitride semiconductors and devices*, Berlin: Springer (1999)
- [42] S. L. Chuang, C. S. Chang, "k·p method for strained wurtzite semiconductors", *Phys. Rev. B*, **54**, 2491 (1996)
- [43] C. Skierbiszewski, Z. R. Wasilewski, M. Siekacz, A. Feduniewicz, P. Perlin, P. Wiśniewski, J. Borysiuk, I. Grzegory, M. Leszczynski, T. Suski, S. Porowski, "Blue-violet InGaN laser diodes grown on bulk GaN substrates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* **86**, 011114 (2005)
- [44] S. Krukowski, M. Bockowski, B. Lucznik, I. Grzegory, S. Porowski, T. Suski, Z. Romanowski, "High-nitrogen-pressure growth of GaN single crystals: doping and physical properties", *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, 8881 (2001)
- [45] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, "Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys", *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001)
- [46] G. Dresslhaus, A. F. Kip, C. Kittel, "Cyclotron resonance of electrons and holes in silicon and germanium crystals", *Phys. Rev.* **98**, 368 (1955)
- [47] G. L. Bir, G. E. Pikus, *Symetria i odkształcenia w półprzewodnikach*, Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1977
- [48] S. Adachi, "Material parameters of  $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$  and related binaries", *J. Appl. Phys.* **53**, 8775 (1982)
- [49] S. Adachi, "*GaAs*, *AlAs*, and  $Al_xGa_{1-x}As$ : Material parameters for use in research and device applications", *J. Appl. Phys.* **58**, R1 (1985)
- [50] H. Landolt, R. Börnstein, *Landolt- Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Berlin: Springer-Verlag, 1990
- [51] W. Salejda, M. H. Tyc, J. Andrzejewski, M. Kubisa *et al.*, *Algebraiczne metody rozwiązywania równania Schrödingera*, Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2002
- [52] F. Mireles, S. E. Ulloa, "Ordered Hamiltonian and matching conditions for heterojunctions with wurtzite symmetry:  $GaN/Al_xGa_{1-x}N$  quantum wells", *Phys. Rev. B* **60**, 13659 (1999)
- [53] F. Mireles, S. E. Ulloa, "Strain and crystallographic orientation effects on the valence subbands of wurtzite quantum wells", *Phys. Rev. B* **62**, 2562 (2000)

- [54] M. G. Burt, "An exact formulation of the envelope function method for the determination of electronic states in semiconductor microstructures", *Semicond. Sci. Technol.* **4**, 739 (1988)
- [55] M. G. Burt, "An exact formulation of the envelope function method for the determination of electronic states in semiconductor microstructures", *Semicond. Sci. Technol.* **2**, 701 (1987)
- [56] M. G. Burt, "An exact formulation of the envelope function method for the determination of electronic states in semiconductor microstructures", *Semicond. Sci. Technol.* **2**, 460 (1987)
- [57] M. G. Burt, "The justification for applying the effective-mass approximation to microstructures", *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 6651 (1992)
- [58] M. G. Burt, "Direct derivation of effective-mass equations for microstructures with atomically abrupt boundaries", *Phys. Rev. B* **50**, 7518 (1994)
- [59] B. A. Foreman, "Effective-mass Hamiltonian and boundary conditions for the valence bands of semiconductor microstructures", *Phys. Rev. B* **48**, 4964(R) (1993)
- [60] B. A. Foreman, "Elimination of spurious solutions from eight-band  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  theory", *Phys. Rev. B* **56**, 12748(R) (1997)
- [61] W. Yang, K. Chang, "Origin and elimination of spurious solutions of the eight-band  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  theory", *Phys. Rev. B* **72**, 233309 (2005)
- [62] B. A. Foreman, "Choosing a basis that eliminates spurious solutions in  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  theory", *Phys. Rev. B* **75**, 235331 (2007)
- [63] E. O. Kane, "Energy band structure in p-type germanium and silicon", *J. Phys. Chem. Solids* **1**, 82 (1956)
- [64] E. O. Kane, "Band structure of indium antimonide", *J. Phys. Chem. Solids* **1**, 249 (1954)
- [65] J. Los, A. Fasolino, A. Catellani, "Generalization of the  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  approach for strained layered semiconductor structures grown on high-index-planes", *Phys. Rev. B* **53**, 4630 (1996)
- [66] S. De Franceschi, J.-M. Jancu, F. Beltram, "Boundary conditions in multiband  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  models: A tight-binding test", *Phys. Rev. B* **59**, 9691 (1999)
- [67] P. Harrison, *Quantum wells, wires and dots: Theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures*, Chichester: John Wiley & Sons, 2005
- [68] S.-H. Park, "Crystal orientation effects on electronic properties of wurtzite GaN/AlGaN quantum wells with spontaneous and piezoelectric polarization", *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 3478 (2000)

- [69] L. C. L. Yan Voon, M. Willatzen, *The k-p Method: Electronic properties of semiconductors*, Berlin: Springer, 2009
- [70] M. Ehrhardt, T. Kopruck, *Multi-band effective mass approximations*, Heidelberg: Springer, 2014
- [71] M. Willatzen, B. Lassen, R. V. N. Melnik, "Spurious solutions in the multiband effective mass theory applied to low dimensional nanostructures", *Commun. Comput. Phys.* **6**, 699 (2009)
- [72] E. E. Takhtamirov, V. A. Volkov, "Envelope-function method for the conduction band in graded heterostructures", *Semicond. Sci. Technol.* **12**, 77 (1997)
- [73] A. A. Kiselev, K. W. Kim, E. Yablonovitch, "In-plane light-hole g factor in strained cubic heterostructures", *Phys. Rev. B* **64**, 125303 (2001)
- [74] C. Zener, "Interaction between the  $d$  shells in the transition metals", *Phys. Rev.* **81**, 440 (1950)
- [75] M. A. Ruderman, C. Kittel, "Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons", *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954)
- [76] T. Kasuya, "A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on Zener's model", *Prog. Theor. Phys.* **16**, 45 (1956)
- [77] K. Yosida, "Magnetic properties of Cu-Mn alloys", *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957)
- [78] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors", *Science* **287**, 1019 (2000)
- [79] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, "Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors", *Phys. Rev. B* **63**, 195205 (2001)
- [80] T. Dietl, J. Cibert, D. Ferrand, Y. M. d'Aubigne, "Carrier-mediated ferromagnetic interactions in structures of magnetic semiconductors", *Mat. Sci. Engneen. B* **63**, 103 (1999)
- [81] J. C. Slater, "A soluble problem in energy bands", *Phys. Rev.* **87**, 807 (1952)
- [82] Y. Wei, A. Gin, M. Razeghi, G. J. Brown, "Type II InAs/GaSb superlattice photovoltaic detectors with cutoff wavelength approaching  $32\mu\text{m}$ ", *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3675 (2002)
- [83] H. C. H. Grein, M. E. Flatte, H. Ehrenreic, R. H. Miles, "Reply to Comment on temperature limits on infrared detectivities of  $\text{InAs}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  superlattices and bulk  $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ ", *J. Appl. Phys.* **77**, 4156 (1995)
- [84] L. Esaki, R. Tsu, "Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors", *IBM J. Res. Dev.* **14**, 61 (1970)

- [85] D. L. Smith, C. Mailhot, "Theory of semiconductor superlattice electronic structure", *Rev. Mod. Phys.* **62**, 173 (1990)
- [86] L. Esaki, L. L. Chang, R. Tsu, *Proceedings of the 12th International Conference on Low Temperature Physics*, p. 551 (1970)
- [87] A. E. Blakeslee, C. F. Aliotta, "Man-made superlattice crystals", *IBM J. Res. Dev.* **14**, 686 (1970)
- [88] W. Marciniak, *Przyrządy półprzewodnikowe i układy scalone*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1984
- [89] I. Y. Tamm, "On the possible bound states of electrons on a crystal surface", *Phys. Z. Soviet Union* **1**, 733 (1932)
- [90] M. Sawicki, D. Chiba, A. Korbecka, Y. Nishitani, J. A. Majewski, F. Matsukura, T. Dietl, H. Ohno, "Experimental probing of the interplay between ferromagnetism and localization in (Ga,Mn)As", *Nature Physics* **6**, 22-25 (2010)
- [91] D. Chiba, F. Matsukura, H. Ohno, "Electric-field control of ferromagnetism in (Ga,Mn)As", *Appl. Phys. Lett.* **89**, 162505 (2006)
- [92] M. Endo, D. Chiba, Y. Nishitani, F. Matsukura, H. Ohno, "Channel thickness dependence of the magnetic properties in (Ga, Mn)As FET structures", *J. Supercond. Nov. Magn.* **20**, 409 (2007)
- [93] K. Olejnik, M. H. S. Owen, V. Novak, J. Mašek, A. C. Irvine, J. Wunderlich, T. Jungwirth, "Enhanced annealing, high Curie temperature and low-voltage gating in (Ga,Mn)As: A surface oxide control study", *Phys. Rev. B* **78**, 0544403 (2008)
- [94] J. A. Gaj, J. Ginter, R. R. Gałazka, "Exchange interaction of Manganese  $3d^5$  states with band electrons in  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ", *Phys. Status Solidi B* **89**, 655 (1978)
- [95] L. J. Vieland, "Behavior of Manganese in GaAs", *J. Appl. Phys.* **33**, 2007 (1962)
- [96] T. Story, R. R. Gałazka, R. B. Frankel, P. A. Wolff, "Carrier-concentration-induced ferromagnetism in PbSnMnTe", *Phys. Rev. Lett.* **56**, 777 (1986)
- [97] K. M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, I. Kuryliszyn, X. Liu, Y. Sasaki, J. K. Furdyna, "Effect of the location of Mn sites in ferromagnetic  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  on its Curie temperature", *Phys. Rev. B* **65**, 201303 (2002)
- [98] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawana, "Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)As", *Phys. Rev. B* **57**, R2037 (1998)

- [99] K. Y. Wang, K. W. Edmonds, R. P. Campion, B. L. Gallagher, N. R. S. Farley, C. T. Foxon, M. Sawicki, P. Boguslawski, T. Dietl, "Influence of the Mn interstitial on the magnetic and transport properties of (Ga,Mn)As", *J. Appl. Phys.* **95**, 6512 (2004)
- [100] T. Dietl, "Origin of ferromagnetic response in diluted magnetic semiconductors and oxides", *Phys. Condens. Matter* **19**, 165204 (2007)
- [101] K. W. Edmonds, P. Boguslawski, K. Y. Wang, R. P. Campion, S. N. Novikov, N. R. S. Farley, B. L. Gallagher, C. T. Foxon, M. Sawicki, T. Dietl, M. Buongiorno Nardelli, J. Bernholc, "Mn interstitial diffusion in (Ga,Mn)As", *Phys. Rev. Lett.* **92**, 037201 (2004)
- [102] M. Stellmacher, R. Bisaro, P. Galtier, J. Nagle, K. Khirouni, J. C. Bourgoin, "Defects and defect behaviour in GaAs grown at low temperature", *Semicond. Sci. Technol.* **16**, 440 (2001)
- [103] S. J. Potashnik, K. C. Ku, S. H. Chun, J. J. Berry, N. Samarth, P. Schiffer, "Effects of annealing time on defect-controlled ferromagnetism in  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ", *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1495 (2001)
- [104] V. Stanciu, O. Wilhelmsson, U. Bexel, M. Adell, J. Sadowski, J. Kanski, P. Warnicke, P. Svedlindh, "Influence of annealing parameters on the ferromagnetic properties of optimally passivated (Ga,Mn)As epilayers", *Phys. Rev. B* **72**, 125324 (2005)
- [105] S. J. Potashnik, K. C. Ku, R. Mahendiran, S. H. Chun, R. F. Wang, N. Samarth, P. Schiffer, "Saturated ferromagnetism and magnetization deficit in optimally annealed  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  epilayers", *Phys. Rev. B* **66**, 012408 (2002)
- [106] M. Wang, R. P. Campion, A. W. Rushforth, K. W. Edmonds, C. T. Foxon, B. L. Gallagher, "Achieving high Curie temperature in (Ga,Mn)As", *Appl. Phys. Lett.* **93**, 132103 (2008)
- [107] Y. Takeda, M. Kobayashi, T. Okane, T. Ohkochi, J. Okamoto, Y. Saitoh, K. Kobayashi, H. Yamagami, A. Fujimori, A. Tanaka, J. Okabayashi, M. Oshima, S. Ohya, P. N. Hai, M. Tanaka, "Nature of Magnetic Coupling between Mn Ions in As-Grown  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  Studied by X-Ray Magnetic Circular Dichroism", *Phys. Rev. Lett.* **100**, 247202 (2008)
- [108] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, K. Ohtani, "Electric-field control of ferromagnetism", *Nature* **408**, 944 (2000)
- [109] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmüller, L. L. Chang, L. Esaki, "Diluted magnetic III-V semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1849 (1989)
- [110] T. Hayashi, M. Tanaka, K. Seto, T. Nishinaga, K. Ando, "III-V based magnetic(GaMnAs)/nonmagnetic(AlAs) semiconductor superlattices", *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1825 (1997)

- [111] J. Sadowski, R. Matheiu, P. Svedlindh, M. Karlsteen, J. Kanski, Y. Fu, J. T. Domagala, W. Szuszkiewicz, B. Hennion, D. K. Maud, R. Airey, G. Hill, "Ferromagnetic GaMnAs/GaAs superlattices—MBE growth and magnetic properties", *Thin Solid Films* **412**, 122 (2002)
- [112] A. Mikkelsen, L. Ouattara, H. Davidsson, E. Lundgren, J. Sadowski, O. Pacheroova, "Mn diffusion in  $Ga_{1-x}Mn_xAs/GaAs$  superlattices", *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4660 (2004)
- [113] S. J. C. Mauger, M. Bozkurt, P. M. Koenraad, A. D. Giddings, R. P. Campion, B. L. Gallagher, "Short-period (Ga,Mn)As/(Al,Ga)As multilayer structures studied by cross-sectional scanning tunneling microscopy", *Phys. Rev. B* **84**, 104432 (2011)
- [114] T. Jungwirth, W. A. Atkinson, B. H. Lee, A. H. MacDonald, "Interlayer coupling in ferromagnetic semiconductor superlattices", *Phys. Rev. B* **59**, 9818 (1999)
- [115] M.-F. Li, *Modern Semiconductor Quantum Physics*, Singapur: World Scientific, 1994
- [116] R. Magri, A. Zunger, "Effects of interfacial atomic segregation and intermixing on the electronic properties of InAs/GaSb superlattices", *Phys. Rev. B* **65**, 165302 (2002)
- [117] R. Magri, A. Zunger, "Theory of optical properties of 6.1 Å III–V superlattices: The role of the interfaces", *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 1896 (2003)
- [118] R. Magri, A. Zunger, "Segregation effects on the optical properties of (InAs)/(GaSb) superlattices", *Physica E* **13**, 325 (2002)
- [119] J. Steinshnider, M. Weimer, R. Kaspi, G. W. Turner, "Visualizing interfacial structure at non-common-atom heterojunctions with cross-sectional scanning tunneling microscopy", *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2953 (2000)
- [120] M. Feenstra, D. A. Collins, D. Z. -Y. Ting, M. W. Wang, T. C. McGill, "Interface roughness and asymmetry in InAs/GaSb superlattices studied by scanning tunneling microscopy", *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2749 (1994)
- [121] A. Zakharowa, S. T. Yen, K. A. Chao, "Hybridization of electron, light-hole, and heavy-hole states in InAs/GaSb quantum wells", *Phys. Rev. B* **64**, 235332 (2001)
- [122] H. Sakaki, L. L. Chang, R. Ludeke, C.-A. Chang, G. A. Sai-Halasz, L. Esaki, " $In_{1-x}Ga_xAs - GaSb_{1-y}As_y$  heterojunctions by molecular beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* **31**, 211 (1977)
- [123] W. R. Frensley, H. Kroemer, "Theory of the energy-band lineup at an abrupt semiconductor heterojunction", *Phys. Rev. B* **16**, 2642 (1977)
- [124] W. A. Harrison, "Elementary theory of heterojunctions", *J. Vac. Sci. Tech.* **14**, 1016 (1977)